

# **Thermisch härtende Polymerverbundmaterialien als Basis für neue Befestigungssysteme**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt

der Fakultät Maschinenwesen  
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl. Chem.-Ing. Milena Pöhlmann  
geb. am: 29.05.1972 in Sofia

Gutachter:

1. Prof. Dr. Klaus Lunkwitz
2. Prof. Dr. Gert Heinrich
3. Prof. Dr. Hans-Joachim Radusch

Dresden, den 16.10.2006

## **Danksagung**

Herrn Prof. K. Lunkwitz danke ich für die Bereitschaft, die Betreuung meiner Promotion zu übernehmen und für die sehr konstruktiven Hinweise zur Arbeit.

Ausdrücklich danke ich Herrn Dr. D Lehmann für sein großes Engagement an meiner Arbeit durch Diskussionen und wertvolle Ratschläge.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Gedan-Smolka für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, die Übertragung des interessanten und vielseitigen Dissertationsprojektes sowie die zu jeder Zeit durch intensive Diskussionen und geistige Anstöße gewährte Unterstützung.

Ebenfalls möchte ich mich bei unserem Projektpartner KEW (Kunstkofferzeugnisse GmbH Wilthen) bedanken, der mir das interessante Thema zur Verfügung gestellt hat. Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Steglich für die kooperative Zusammenarbeit.

Der Firma Wünschmann danke ich für die Hilfsbereitschaft beim Lösen technischer Probleme.

Ausdrücklich bedanken möchte ich mich auch bei Frau Liane Häußler für die stete Bereitschaft, die komplizierten Fragen der Thermischen Analyse zu diskutieren und mich in praktischen Problemen zur DSC-Untersuchungen zu unterstützen.

Danken möchte ich Frau Dr. Lederer für das Korrekturlesen der Arbeit und die vielen Ratschläge.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen aus dem IPF für die freundliche und offene Arbeitsatmosphäre, insbesondere, Herrn Scheibner, Frau Arnhold, Frau Harnisch, Frau Grunewald, Frau Koch, Herrn Hupfer, Frau Krüger und Herrn Tuschla für die Unterstützung bei verschiedenen Messungen, Herrn Dr. Jenschke, Herrn Dr. Täger und Herrn Dr. Meier-Haack für die zahlreichen Diskussionen.

Meiner Familie, die immer mit mir war und fest die Daumen gedrückt hat.

Anschließend möchte ich mich bei meinem Ehemann Holger für die kompromisslose Korrektur meiner deutschen Sprache und seine vorbehaltlose Unterstützung in jeder Beziehung bedanken.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Reaktive chemische Mörtelmassen .....</b>	<b>5</b>
2.1.1	Vor- und Nachteile chemischer Mörtelsysteme .....	9
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Chemie der Phenolharze .....</b>	<b>14</b>
<b>3.2</b>	<b>Novolake .....</b>	<b>15</b>
3.2.1	Physikalische und chemische Eigenschaften und deren Abhängigkeit von der Struktur des Novolakes.....	16
3.2.2	Einfluss des Molekulargewichtes .....	18
<b>3.3</b>	<b>Härtung der Phenolharze .....</b>	<b>18</b>
3.3.1	Der Begriff des Aushärtegrades .....	22
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Auswahl des Vernetzungssystems .....</b>	<b>25</b>
<b>4.2</b>	<b>Untersuchungen zur Reaktivität des Härtungssystems Phenolharz/Hexa.....</b>	<b>27</b>
4.2.1	Thermische Stabilität .....	28
4.2.2	Reaktivität im ungefüllten Bindemittel .....	30
4.2.3	Reaktivität der gefüllten Systeme.....	35
4.2.3.1	Variation des Füllstoffes (unmodifiziert, modifiziert) .....	37
4.2.3.2	Variation der Füllstoffmenge .....	38
4.2.3.3	Variation des Hexagehaltes .....	39
4.2.4	Leitfähigkeitsmessungen zur Ermittlung der Reaktivität .....	40
<b>4.3</b>	<b>Applikationsversuche zur Ermittlung der Verbundfestigkeit .....</b>	<b>44</b>
4.3.1	Applikationsversuche von Hohlankern mittels Heizpatrone .....	44
4.3.1.1	Beschichtung eines Hohlankers.....	46
4.3.1.2	Applikation eines Hohlankers .....	47
4.3.2	Applikation von Vollankern .....	49
4.3.2.1	Verbundfestigkeit kommerzieller chemischer Befestigungen .....	49
4.3.2.2	Evaluierung der Verbundfestigkeit der neuen Befestigungsmasse .....	50
4.3.2.2.1	Einfluss der Schichtdicke der Befestigungsmasse .....	50
4.3.2.2.2	Variation der Härtungstemperatur zur Ermittlung der maximalen Auszugskräfte .....	53
4.3.2.2.3	Reduzierung des Hexagehaltes auf 5 Gew.-%.....	53
4.3.2.2.4	Einfluss der Härtungstemperatur auf das System Novolak 2/ Hexa/Silbond EST .....	55

4.3.2.2.5	Einsatz von niedermolekularem Phenolharz - Novolak 1 .....	56
4.3.2.3	Aushärtung kommerzieller Massen bei erhöhten Temperaturen .....	57
4.3.2.4	Applikationsversuche mit Pulverlackmassen .....	58
4.3.2.5	Befestigungssystem Novolak 2/Hexa (95/5 Gew.-%) und 50 Gew.-% Sil- bond EST .....	61
4.3.2.5.1	Applikation mittels Muffelofen .....	61
4.3.2.6	Ersatz Quarz durch Gips .....	63
4.3.2.6.1	Reproduzierbarkeit .....	68
4.3.2.6.2	Einsatz niedermolekularer Phenolharze .....	70
4.3.2.6.3	Herstellung der härtbaren Masse im Extruder .....	71
4.3.2.6.4	Entwicklung eines regelbares Laborzweikreisregelgerätes .....	72
4.3.2.6.5	Applikationsuntersuchungen nach Standardmaßen: Stahlanker M12/ Bohrloch M14/Applikationstiefe 110 mm .....	81
4.3.2.7	Verwendung kommerzieller Vorkondensate .....	87
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>89</b>
<b>5.1</b>	<b>Verwendete Chemikalien .....</b>	<b>89</b>
<b>5.2</b>	<b>Probenpräparation .....</b>	<b>90</b>
5.2.1	Präparation der Proben für die Voruntersuchungen .....	90
5.2.2	Präparation der Proben im Laborkneter .....	91
5.2.3	Probenpräparation für die Leitfähigkeituntersuchungen .....	92
5.2.5	Applikation von Vollankern .....	93
5.2.6	Herstellung der härtbaren Masse im Doppelschneckenextruder ZSK 30 (Werner & Pfleiderer) .....	93
5.2.7	Entwicklung eines regelbaren Laborzweikreisregelgerätes .....	95
5.2.8	Herstellung der Hohlrohlinge (Sinterkörper) .....	96
5.2.9	Mechanische Entfernung des Ankers nach der Aushärtung der Masse im Beton....	97
<b>5.3</b>	<b>Instrumentelle Analytik .....</b>	<b>98</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>100</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>104</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ALUE 1/2	Polyurethan-Pulverlack
ALUZ 1/2	Polyurethan-Pulverlack
AO	Ankeroberfläche
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG-Kurve	differenzierte thermogravimetrische Kurve
ESR	Elektronenspinresonanz
Hexa	Hexamethylentetramin
$h_{ef}$	Verankerungstiefe
HZ	Heizzonentemperatur
IR	Infrarot-Spektroskopie
MDSC	Modulierte Differential Scanning Calorimetry
Millisil	Millisil W6
M 11	Verbunddübeln, Vollanker Ø 11 mm (Vollanker M12 abgedreht auf Ø11 mm)
M 12	Verbunddübeln, Vollanker Ø 12 mm
MV	Masseverlust
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
MW	Mittelwert
$n_1, n_2$	Umdrehung pro Minute
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Magnetische Kernresonanz
PF 31	Phenolharzvorkondensat
PF 6771	Phenolharzvorkondensat
Silbond EST	Silbond W6 EST
Silbond AST	Silbond W6 AST
t	Zeit
T	Temperatur
Tab.	Tabelle

TGA	Thermogravimetrische Analyse
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
T <sub>Härt.</sub>	Härtungstemperatur
T <sub>M</sub>	Temperatur der Schmelze
TMA	Thermomechanische Analyse
T <sub>m</sub>	Kristallitschmelztemperatur, Erweichungs- oder Schmelzbereich (amorphe lineare Polymere)
tv	Verfestigungszeit
TS	Trockenschrank

## 1 Einleitung und Zielstellung

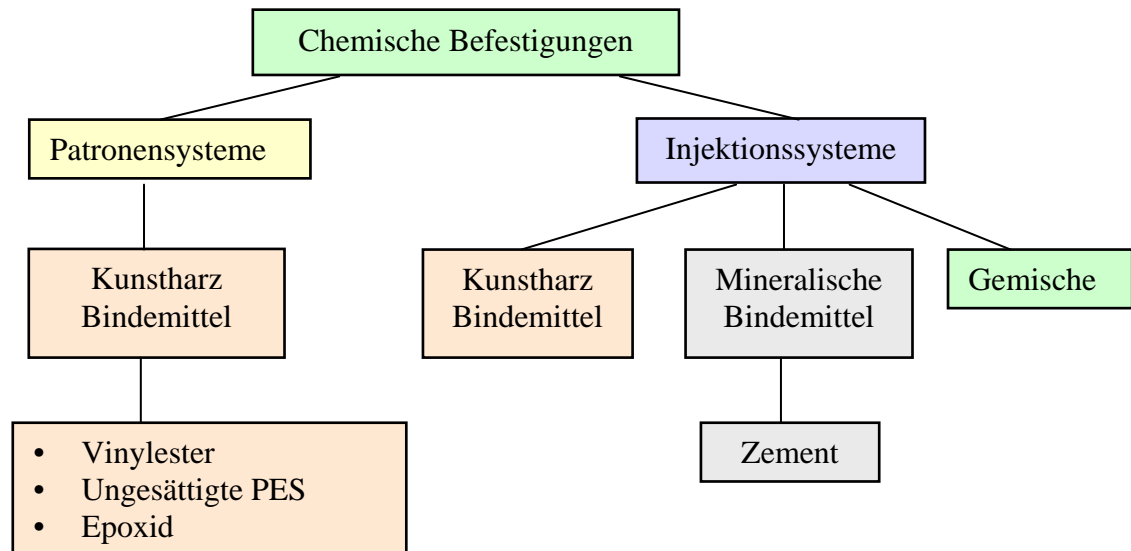
Durch die Entwicklung und Einführung ökologischer Bauweisen im Neubau sowie die Nachrüstung von Altbauten mit Wärmedämmung wird die Herstellung neuer und effektiver Befestigungsvarianten erforderlich. Dafür werden die in den letzten Jahren zunehmend auf den Markt gekommenen Baustoffsysteme, wie z.B. in Sandwichbauweise ausgeführtes Mauerwerk, Gips- und Hohlziegelbausysteme verwendet. Thema der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Prototypen thermisch härtender Massen, ausgerichtet nach Anwendungsfeld (Festbaustoffe/Hohlbaustoffe) und unter Berücksichtigung der Applikationsvariante (verwendete Energiequelle), Entwicklung einer Verarbeitungstechnologie für die Massen und die technisch-technologische Entwicklung von Applikationsgeräten. Es werden Applikationsverfahren für reproduzierbare Untersuchungen im Labormaßstab getestet sowie Prototypen solcher Geräte als Grundlage für eine nachfolgende Produktentwicklung für den Anwendungsfall entwickelt. Das Risiko des Bauteilversagens steigt mit zunehmender Dicke von mechanisch instabilen Dämmschichten bzw. bei Mauerwerksystemen, in denen durch mechanische Befestigung, z. B. durch Spreizdübel keine dauerhaft fixierbaren Befestigungen realisierbar sind. Zurzeit werden durchgehend verschraubbare oder spreizbare Befestigungsanker eingesetzt, die bautechnische Grenzen besitzen. Zur Gewährleistung sicherheitstechnischer Bestimmungen sowie aus Garantie- bzw. haftungsrechtlichen Gründen sollen solche Anker bzw. Schwerlastanker dauerhaft über „chemische Befestigungen“ fixiert werden.

In Europa werden die Befestigungssysteme in zwei verschiedenen kommerziellen Ausführungen angeboten (Abb. 1.1). Man unterscheidet Dübel, bei denen der Mörtel in Glaspatronen oder Kunststoffschläuchen enthalten ist, und Injektionssysteme. Das Bindemittel des Mörtels kann aus Kunstharz, Zement oder aus einer Mischung von organischen und anorganischen Komponenten bestehen.

- **Patronensysteme**

Bei Patronensystemen wird die Mörtelpatrone in das Bohrloch eingeführt und die Gewindestange mit Hilfe eines Bohrhammers unter Schlag-Dreh-Bewegungen bis zur erforderlichen Setztiefe eingetrieben. Durch die Zerstörung der Glasampulle mittels Eindrehen der Ankerstange (Gewindestange) werden die Agenzien freigesetzt, aber nur teilweise vermischt im Bohrloch verteilt oder breitgedrückt, die über eine chemische Reaktion folgend die Befestigung realisieren. Eine homogene Vermischung, d. h. ein durchgehender Vernetzungsgrad ist

unter solchen Bedingungen nicht garantierbar, so dass qualitative Schwankungen in der Befestigung vorbestimmt sind. In Hohlkammern und für vertikale Befestigungen sind solche Systeme ungeeignet.



**Abb. 1.1:** Einteilung von Verbunddübeln (nach Comité Euro-International du Béton (CEB), (1994) [1])

### • Injektionssysteme

Für Injektionssysteme existieren im Wesentlichen zwei markteingeführte Varianten:

1. Mischen innerhalb der Kartusche, was mit einem sofortigen und vollständigen Aufbrauchen des Verbundmörtels einhergehen muss.
2. Mischen außerhalb der Kartusche mittels Statikmischer (Mischdüse): Durch den Einsatz einer neuen Mischdüse kann die Kartusche zeitverzögert aufgebraucht werden.

Über das Einbringen eines reaktiven Harzsystems aus einer Zweikomponentenkartusche mittels einer Injektionsmischdüse in eine vorher eingebrachte Bohrung wird die Haftkomponente vorgelegt. Nach Einbringen des Befestigungselementes dauert es je nach System und Temperatur bis zu 45 Minuten bis zur Aushärtung/Vernetzung. In diesem Zeitraum kann die Befestigung nicht belastet werden. Eine vertikale Anbringung ist nicht möglich. In Hohlkammermauern ist die Wirkung solcher Systeme eingeschränkt. Die Mischdüse ist sehr kostenintensiv und muss in kurzen Zeitabständen gewechselt werden.



Der chemische Charakter der in Europa bevorzugten Befestigungssysteme basiert auf ungesättigten Polyestern oder Vinylesterurethanharz und Epoxyacrylaten [2-8, 23]. Die minimalen Zeiten zur Erzielung der Aushärtung sind temperatur- und bulkabhängig und bewegen sich zwischen 30 und 400 Minuten. Bei 20 °C liegen die Aushärtungszeiten in der Regel bei 60–120 Minuten. Bezüglich einer patentrechtlichen Abgrenzung der durchzuführenden Arbeiten zeigte eine Übersichtsrecherche, dass es auf chemischem Gebiet offensichtlich zum gegenwärtigen Zeitpunkt keinerlei Einschränkungen gibt.

Die Befestigungssysteme sind konstruktiv als Zweikomponentensysteme konzipiert, deren Komponenten erst bei der Applikation durch das applikationsbedingte Bersten von Zwischenwänden oder separaten Patronen in Kontakt kommen dürfen [9-23]. Damit verbunden ist ein relativ kompliziertes, komplexes und damit teures Konstruktionsteil. Die Art und Weise der Applikation bedingt außerdem, dass eine homogene Vermischung der reaktiven Komponenten nicht gewährleistet ist, was Inhomogenitäten bezüglich des Vernetzungsgrades und damit eine eingeschränkte Beanspruchung der chemischen Befestigung bewirkt.

Ein zusätzlicher Aspekt, der anwendungsbeschränkend für die angeführten Systeme wirkt, ist die Toxizität von Inhaltsstoffen solcher reaktiver chemischer Befestigungsmassen vor der Aushärtung. Bisher bekannte Reaktionssysteme verfügen zum Teil über hochgradig gesundheitsgefährdende Inhaltsstoffe, wie Styren- (mutagen/fruchtschädigend) und Methacrylatmonomere [5, 24, 25].

Im Rahmen einer Forschungsk Kooperation zwischen dem KEW (Kunstkofferzeugnisse GmbH Wilthen) als KMU und dem IPF als Forschungsinstitut sollten im Projektvorhaben SMWA/SAB 6056/928 stoffliche und technologische Grundlagen als Voraussetzung für die Entwicklung neuartiger thermisch härtender Polymerverbunde erarbeitet werden. Im Rahmen dieser Arbeiten sollten neue chemische und technologische Prinziplösungen realisiert werden, die im Vergleich zum Stand der Technik bei bekannten kommerziellen chemischen Befestigungen folgende Vorteile ermöglichen:

- Aushärtungszeiten < 10 Minuten, bevorzugt < 5 Minuten bis zur vollständigen Belastungsfähigkeit der Verbunde
- Vermeidung von toxischen Inhaltsstoffen
- Anwendung im vertikalen Bereich und hängend
- Völlig homogene Verbundstruktur als Voraussetzung für Verbundsicherheit
- Unbegrenzte Lagerstabilität homogen vorgemischter Massen

Gegenstand des Folgeprojektes ist die:

- Entwicklung, Testung und Zertifizierung von Prototypen thermisch härtender Massen, ausgerichtet nach Anwendungsfeld (Festbaustoffe/Hohlbaustoffe) und unter Berücksichtigung der Applikationsvariante (verwendete Energiequelle),
- Entwicklung einer Verarbeitungstechnologie für die Massen und
- die technisch-technologische Entwicklung von Applikationsgeräten und Applikationsverfahren für reproduzierbare Untersuchungen im Labormaßstab sowie Prototypen solcher Geräte als Grundlage für eine nachfolgende Produktentwicklung für den Anwendungsfall.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Reaktive chemische Mörtelmassen

Die japanische Erfindung [26] beschreibt ein Befestigungssystem, das eine Verminderung der Schädigung des Gebäudeskeletts, eine Verkürzung der Installationszeit und Vereinfachung der Installationsmethode bei gleichzeitig sicherer Installation ermöglicht. Dazu wird eine Kapsel oder eine chemische Flüssigkeit über eine Tubendosierung auf Basis einer Epoxy-, expandierbaren Vinyl- oder Polymerflüssigkeit in ein Bohrloch appliziert. Eine Maschinenschraube oder ein Bolzen wird dann befestigt, indem die eingebrachten Chemikalien über die Rotationswärme ausgehärtet werden. Nachteil dieser Methode ist, dass eine hängende Überkopf-Applikation auf diese Weise nicht realisierbar ist und bei der Horizontalapplikation bei geringer Viskosität der Härtingsflüssigkeit unter Umständen keine richtungs-unabhängige Befestigung des Bolzens im Substrat realisierbar ist.

Über eine leicht lösbare chemische Befestigung eines Gewindeankers wurde von amerikanischen Autoren berichtet [27]. Dazu wird ein beschichteter Gewindeanker, der mit einer Hohlkappe verlängert ist, in ein Bohrloch eingeführt. Danach wird eine reaktive Substanz, bevorzugt auf Basis von Epoxiden, in den Zwischenraum eingebracht und ausgehärtet. Die Hohlkappe führt dazu, dass der Vorderteil des Ankers nicht mit dem Substrat über die ausgehärtete Reaktivmasse verbunden ist. Am Gewindeschaft wird durch das vernetzte Epoxid ein negatives Gewindeprofil ausgebildet, auf dessen Basis ein Anziehen/eine Entfernung des Bolzens durch Schrauben möglich wird. Um Materialunebenheiten des Bolzens auszugleichen, wurde dieser vorher mit einer auf Wasser basierenden Lösung von Polyvinylacetal beschichtet, die leicht am Bolzen haftet aber bei Bedarf auch relativ leicht abgetrennt werden kann. Zur Absenkung des Gleitreibungskoeffizienten bzw. zur Verhinderung der Adhäsion der Beschichtung am vernetzten Epoxid wurde dem Gemisch außerdem mikroverkapseltes Siliconöl zugefügt.

Eine ähnliche Lösung wie vorstehend ist Gegenstand der Patentanmeldung [28]. Als Antihaftmittel werden hier bevorzugt in Fett dispergierte Teflonpartikel eingesetzt.

Von Hilti wurde 1995 ein Patent für einen Mehrkomponentenmörtel für die chemische Befestigung von Ankern in Bohrlöchern angemeldet [29]. Die Komponenten des Mörtels (Bindemittel 15–60 Vol.-%, Füllstoffe 35–70 Vol.-% des Gesamtvolumens des Gebindes) befinden sich in einem zerstörbaren Behältnis aus flexiblem Material (Folien von PA, PVC, PAN oder

PES und/oder deren Verbunde mit einer Reißdehnung von  $< 300$  % der ursprünglichen Foliengänge), dessen Volumenanteil weniger als 15 % bezogen auf das Gesamtvolumen beträgt. Das Bindemittelsystem kann auf organischen oder anorganischen Komponenten oder deren Gemischen basieren. Bevorzugte Reaktionskomponenten des organischen Bindemittels sind ein Vinylesterurethanharz aus einem polyfunktionellen Isocyanat, einem mehrwertigen Alkohol und/oder Amin und einem Hydroxyalkyl-(meth)-acrylat (Viskosität bei 23 °C zwischen 100 und 10 000 mPa.s) mit einem organischen Peroxid als zugehörigen Härter [30].

Von der BASF-AG wurde 1995 eine Zweikomponenten-Dübelmasse angemeldet, bei der das Harz Vinylester- bzw. Vinylesterurethan (min. 20 Gew.-%) und Methacrylsäureester als Comonomere enthält [31]. Bevorzugt kommen Vinylesterharze auf Bisphenol A -Basis zur Anwendung, die über eine hohe Zähigkeit und gute Chemikalienbeständigkeit bei begrenzter Wärmeformbeständigkeit verfügen.

Von Fischer Artur Werke GmbH wurde 2004 für einen Mehrkomponentenmörtel für Befestigen in Untergründen mit Hohlräumen angemeldet [32]. Die Autoren berichten über einen aushärtenden Schaum, der organische Bestandteile zur Gasbildung als Treibmittel in einer oder mehrere Komponenten enthält. Die organischen Treibmittel, Isozianate, die mit Wasser in Reaktionsmörtel zur Erzeugung von Kohlendioxid führen) haben den Vorteil gegenüber anorganischen Treibmitteln, dass durch ein molekulardisperses Vorliegen der Treibmittel eine sehr feine Blasenbildung erreicht werden kann.

Eine andere bevorzugte Klasse von Vinylesterharzen sind Veresterungsprodukte von gegebenenfalls alkoxyliertem Bisphenol A mit Methacrylsäure, wie sie in [33] beschrieben sind. Weit verbreitet sind die Vinylesterurethanharze [5, 7, 34-38]. Bevorzugt werden Urethanacrylate auf Basis von Bisphenol A, Novolak bzw. von Diisocyanatodiphenylmethan und Hexandiisocyanat. Zusätzlich enthält das Harz ein tertiäres organisches Amin als Beschleuniger für das Härtungsmittel und einen herkömmlichen Inhibitor. Als Härtungsmittel wird ein organisches Peroxid eingesetzt (0,5–10 Gew.-%, bezogen auf das Harz).

Eine amerikanische Patentanmeldung von 2006 berichtet über ein chemisches Befestigungssystem, das in der Form von zweiteiligen Rohlingen angeboten wird [39]. Der erste Teil besteht aus Bisphenol A Epoxidharz, gefüllt mit Sand und  $\text{SiO}_2$  und der zweite Teil ist der Härter; ein modifiziertes aliphatisches Amin, tertiäres Amin, Sand und  $\text{SiO}_2$ . Die Füllstoffe werden zugegeben, um die gewünschte Viskosität des Systems zu erzeugen. Das Anwendungsgebiet solcher Systeme sind Brücken, Flughäfen, Autobahnen, Hochhäuser und Tunnel. Neben dem Harz enthält die Komponente I noch eine hydraulisch abbindende oder polykondensierbare anorganische Verbindung, und die räumlich getrennt angeordnete Komponente II

enthält neben dem Härter noch Wasser. Solche Dübelmassen sind ausführlich in [4] beschrieben. Der Vorteil dieser Mörtelklasse mit völlig unterschiedlichen Stoffklassen im Gemisch ist in reduzierter Schrumpfung, hoher Lagerstabilität, erhöhter Wärmeformbeständigkeit, verbessertem Brandverhalten, der Resistenz gegen klimatische Bedingungen, höherer Verbundfestigkeit, günstigerem Ausdehnungskoeffizienten, Langzeitverhalten und Temperaturwechselbeständigkeit zu sehen. Besonders günstig ist wegen der hohen Benetzungsfähigkeit die komplikationslose Verwendbarkeit in nassen und/oder staubigen Bohrlöchern. Durch den Zusatz alkalisch wirkender Komponenten (z.B. Zement) wird jedoch die Wirkung phenolischer Inhibitoren gestört, es kommt zu vorzeitiger lokaler Härtung. Durch Einführung neuer Inhibitoren (Piperidiny-N-oxyl oder Tetrahydropyrrol-N-oxyl) wurde eine lagerstabile Inhibitorwirkung in Gegenwart von Zement realisiert [40].

In [41] und [42] sind Zweikammerpatronen zur Befestigung von Ankerbolzen beschrieben, wobei als Reaktionsharz Epoxyacrylat (Vinylesterharz) und Styren als Comonomer eingesetzt oder wie in [8] Vinylesterurethane und Styren eingesetzt werden. Nachteil dieser Systeme ist eine mangelnde Ausreißfestigkeit wegen der schlechten Haftung an silikatischen Materialien und die gesundheitsschädliche Wirkung des Monomeren Styren.

Zur Ablösung des toxikologisch bedenklichen Styrens wurden in [43] Dübelmassen unter Verwendung härtpbarer einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigter Cycloaliphaten [49-51] vorgeschlagen, die sich in der Kombination von Eigenschaften deutlich von konventionellen Systemen abheben. Dazu gehören:

- Niedrige Viskosität
- Extrem niedrige Flüchtigkeit
- Extrem hoher Siedepunkt
- Hoher Flammpunkt
- geringe Toxizität
- Hydrophobie
- Hohe Verträglichkeit mit vielen Polymeren
- Relativ niedriger Eigenschrumpf auch bei Homopolymerisation
- Hohe Adhäsion an den Grenzflächen nach dem Härten
- Sehr hohe hydrolytische Stabilität auch unter alkalischen und sauren Konditionen

Neben den Cycloaliphaten können weiterhin ungesättigte Polyesterharze, insbesondere Epoxidacrylate auf Basis von Bisphenol A, F und/oder Novolaken enthalten sein. Zur Modifizierung der Eigenschaften kommen anorganische (bevorzugt Quarzmehle, Gesteinsmehle) und/oder organische (Mehle oder Mikrohohlkörper aus Duromeren, z. B. Phenol-Aldehyd-Harzen) Füllstoffe und Thixotropiemittel (z. B. pyrogene Kieselsäure) zum Einsatz. Die eingesetzten Füllstoffe können zusätzlich mit Haftbrücken bildenden Stoffen (z.B. Silanen) beschichtet sein. Vor der Anwendung werden die erfindungsgemäßen Dübelmassen mit Reaktionsinitiatoren homogen vermischt, mit Zweikammersystemen oder als mikroverkapselte Systeme appliziert.

Von der BASF AG wurde 1992 [34] eine Kartusche für die chemische Befestigungstechnik angemeldet, die eine gute Haftung an silikatischen Materialien ermöglicht. Allerdings kommen in diesem System ebenfalls Comonomere (Dicyclopentenylloxyethyl(meth)acrylat) zum Einsatz, die jedoch bisher als unbedenklich eingestuft sind. In einem vergleichbaren System wird Acetacetoxyalkyl(meth)-acrylat als Comonomer eingesetzt [44]. Nachteilig beim Einsatz von Acrylaten ist, dass zur Einstellung einer optimalen Verarbeitungsviskosität so große Mengen an Acrylaten erforderlich sind, dass dadurch die mechanischen Eigenschaften der Verankerung beeinträchtigt werden. Ein gegebenenfalls Comonomeren-freies Befestigungssystem mit guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere guter Haftung auf silikatischen Materialien wurde in [41] beschrieben. Als härtbares Kunstharz kommt dabei ein Di(meth)-acrylat eines alkoxylierten Bisphenols zum Einsatz. Zur Einstellung einer optimalen Viskosität des Kunstharzes (500–1500 mPa·s) können hochsiedende Comonomere (Acrylate, Allylverbindungen, Maleinimide) eingesetzt werden, wobei Comonomerengehalte zwischen 5 und 25 Gew.-% bevorzugt sind. Das Kunstharz kann 2–20 Gew.-% anderer härtbarer Harze (Polyester, Vinylester, Bismaleinimid, Epoxid) sowie zur Zähmodifizierung 2–20 Gew.-% eines Thermoplasten (Polyamid, Polyester, Kautschuk) enthalten.

In der deutschen Patentenmeldung [45] wird eine härtbare, anorganische Mörtelmasse zur Befestigung von Ankerstangen beschrieben, die ohne gesonderte Wärmezuführung von außen in relativ kurzer Zeit (ab 30 min) aushärtet. Ein bevorzugtes anorganisches Bindemittelsystem, das in Gegenwart von Wasser härtet, basiert auf  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltenden Gemischen, die der maßgebliche Bestandteil zur Bildung des Rückgratpolymeren sind, zumindest teilweise wasserlöslichen Alkali- oder Ammoniumsilikaten, Alkalioxiden bzw. Hydroxiden und amorpher, disperser Kieselsäure als Härter und anorganischen oder metallorganischen Verbindungen, die mit Wasser eine die Härtung beschleunigende starke Wärmetönung zeigen. Andere bevorzugte steinbildende Bestandteile bzw. Gemische sind in den Pa-

tentanmeldungen [46-48] beschrieben. Bei Verwendung üblicher Treib- und Blähmittel wie Natriumperborat oder Aluminiumpulver [47] oder chemischer Treibmittel, wie Azodicarbonamid, Tetrazole, Benzoxazine lassen sich auch Schaummassen für die Befestigungstechnik herstellen. Für niedervolumige Befestigungen ( $\leq 100 \text{ cm}^3$ ) lassen sich Schäume auch durch Einbringen von Gasen, wie z. B. Luft,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , während der Topfzeitphase erzeugen. Dieser Gasstrom kann zusätzlich erwärmt sein, wodurch die Polykondensation und die Abbindung beschleunigt wird. Die so hergestellten Schäume zeichnen sich u. a. durch hohe Druckstabilität bei niedrigem Raumgewicht, niedrigeres Kriechverhalten im Vergleich zu Polymerbetonen, hohe Alterungsbeständigkeit und hohe Schwingungsdämpfung aus.

Ein spezieller Zweikomponenten-Mörtel auf Acrylatbasis ist in der deutschen Patentenmeldung [24] beschrieben. Die Patentanmeldung basiert auf [25] als Grundpatent. Die verwendeten Acrylate enthalten Bisphenol-A-oder Biphenol F-Acrylat-oder Methacrylat-Derivate (Molgewicht 450–775) oder Novolakacrylat- und Methacrylat-Derivate (Molgewicht 780–2000). Die Harzlösungen sind mit Beschleunigern für kalthärtende UP-Harze vorbeschleunigt. Der Vorteil dieser Mörtel ist im Gehalt an Hydroxylgruppen zu sehen, die die Adhäsionseigenschaften positiv beeinflussen. Im Gegensatz zu kalthärtenden Epoxiden, deren Anwendungsgrenzen bei  $5^\circ\text{C}$  liegen, soll bei dem erfindungsgemäßen Mörtel selbst noch bei  $-10^\circ\text{C}$  eine schnelle Aushärtung möglich sein. Nachteilig ist der verwendete Anteil an Reaktivverdünnern (bevorzugt Styren).

### 2.1.1 Vor- und Nachteile chemischer Mörtelsysteme

Wie unter Punkt 2.1 aufgeführt, gibt es im Wesentlichen drei verschiedene Stoffsysteme für chemische Befestigungen. Für die beabsichtigte Entwicklung von schnell härtenden Systemen ist eine Betrachtung von rein mineralischen Massen wegen ihrer langen und nicht beschleunigbaren Abbindreaktion nicht erforderlich. Dagegen sind Kombinationen organisch/mineralisch generell vorstellbar. Im Folgenden werden Vor- und Nachteile verschiedener Typen der für einen Einsatz bevorzugten rein organischen Massen diskutiert.

Ungesättigte Polyesterharze (PES) auf Basis von o-, iso-Phthalsäure, Malein-, Fumarsäure und Dialkoholen härten radikalisch aus und weisen folgende Eigenschaften auf:

- geringe Wärmeform (WFB  $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ) - und Alterungsbeständigkeit insbesondere unter Feuchtigkeitseinfluss, Temperaturwechsel und Alkalität
- starker Schrumpf

- mangelhafte Adhäsion
- Inhibierung der Oberflächenaushärtung durch O<sub>2</sub>

Damit sind einem Einsatz dieser Massen für Schwerlastbefestigungen, insbesondere auch für Außenanwendungen, enge Grenzen gesetzt.

Ein weiteres marktgängiges chemisches Befestigungssystem basiert auf Epoxyacrylaten (Vinylester) bzw. Kondensaten aus Acryl- oder Methacrylsäure mit Epoxiden auf Basis Bisphenol A, Bisphenol F oder Novolaken. Vorteile bzw. Nachteile dieser Systeme sind vor allem:

- Höhere Beständigkeit gegen Klimaeinflüsse (Alkalität)
- Verbesserte Adhäsion gegenüber PES
- Gute Wasserbeständigkeit
- Relativ geringe Ausreißfestigkeit
- Geringere dreidimensionale Vernetzung
- Starker Schrumpf (wie PES)
- Inhibierung der Oberflächenaushärtung durch O<sub>2</sub> (wie PES)

Chemische Befestigungen, die auf Bisphenol A-Basis formuliert wurden, weisen eine hohe Zähigkeit und gute Chemikalienbeständigkeit auf. Allerdings verfügen diese Systeme über eine begrenzte Wärmeformbeständigkeit.

Eine höhere Wärmeformbeständigkeit bei verringerter Zähigkeit wird für Systeme aus Epoxy-Novolakharz und (Meth-)Acrylsäure erreicht.

Polyurethane zeichnen sich durch hervorragende Adhäsion und ausreichende Topfzeiten aus. Allerdings weisen sie dabei wesentlich längere Aushärtezeiten als radikalisch härtende ungesättigte PES oder Epoxyacrylate auf. Problematisch für die Verbundfestigkeit sind Nebenreaktionen in Gegenwart von Feuchtigkeit, die zu einer Störung der Schaumstruktur und damit Schwächung des Verbundes führen. Im Vergleich zu anderen Massen sind diese Systeme zudem sehr teuer.

Epoxidharze zeigen bei Raumtemperatur sehr gute Adhäsionseigenschaften. Nachteilig sind die sehr langen Aushärungszeiten in unkatalysierten Systemen. Ein Einsatz der Epoxidharze bei Temperaturen < 5 °C ist nicht möglich. Insbesondere Härtungssysteme für niedrige Temperaturen sind feuchtigkeitsempfindlich.



Durch Entwicklung von anorganischem Mörtel mit einem Gehalt an Vinylesterurethan (Homopolymerisation bei niederviskosen, flüssigen Harzen oder Copolymer mit Reaktivverdünner, meist Styren) wurden einige wesentliche Nachteile der vorgenannten Systeme aufgehoben. Sie zeigen folgende Eigenschaften:

- Hervorragende Beständigkeit
- Hervorragende Festigkeit
- Hohe Zähigkeit
- Gute Haftung an silikatischen Materialien resultiert in hoher Ausreißfestigkeit
- Vorteilhaftes Rissdehnungsverhalten
- Geringe Schrumpfspannung

Darüber hinaus sind sie für einen Einsatz bei thermischer Wechselbelastung (Frost/Tau-Wechsel) und hoher dynamischer Belastung geeignet.

Ein relativ teures Befestigungssystem für Spezialanwendungen basiert auf der Polymerisation einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigter Reste substituierter Cycloaliphaten. Dieses System zeigt folgende Eigenschaften:

- Niedrige Viskosität
- Extrem niedrige Flüchtigkeit, hoher Siedepunkt
- Hydrophobie
- geringe Toxizität
- Relativ niedriger Schrumpf bei Homopolymeren
- Hohe Adhäsion an Grenzflächen

Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die sehr hohe hydrolytische Stabilität, auch bei alkalischen und sauren Bedingungen, sowie die hohe Verträglichkeit mit vielen Polymeren. Allerdings werden auch in diesem System relativ lange Aushärungszeiten zur Realisierung der Endverbundfestigkeit benötigt. Eine Über-Kopf- bzw. hängende Anwendung ist wegen der niedrigen Viskosität des Befestigungssystems vor der Aushärtung ausgeschlossen. Reine organische Bindemittelsysteme weisen gegenüber mineralischen bzw. Mischsystemen den entscheidenden Nachteil des Schrumpfs auf, d. h. die Befestigung ist nur formschlüssig und nicht adhäsiv. Aus diesem Grund ist ein Sicherheitsbeiwert in 3–4-facher Höhe bauaufsichtlich vorgeschrieben. Dies führt jedoch zu hoher Sprödigkeit der ausgehärteten Massen,

was unter dynamischer Belastung in kritischen Festigkeitswerten resultieren kann. Außerdem ermöglicht der sich bildende Ringspalt zwischen Bohrlochwandung und Befestigungselement die Eindiffusion korrodierender Medien, die sowohl zu einer Schädigung der Dübelmasse als auch des Werkstoffes des Verankerungselementes führen können.

Ein weiterer eklatanter Mangel organischer bzw. organisch-anorganischer Befestigungsmassen nach dem Stand der Technik besteht in der Verwendung konventioneller Monomere, wie Styren, in Dübelmassen. Ein meist niedriger Flammpunkt dieser Stoffe erfordert die Deklaration „brennbar“. Sie weisen eine niedrige Verdunstungszahl von 19,5 (DIN 53170) auf, sowie einen stark reizenden Geruch. Besonders problematisch ist der niedrige MAK-Wert dieser Stoffe.

Nicht zuletzt nachteilig ist die technologische Applikation dieser marktüblichen Systeme. Grund dafür ist, dass es sich in der Regel um Zweikomponentensysteme handelt, deren reaktive Komponenten erst kurz vor der Vernetzungsreaktion in Kontakt kommen dürfen, da sonst keine Lagerstabilität über Wochen und Monate garantiert werden kann. Wegen der schlechten Homogenisierung dieser Komponenten im Anwendungsfall (meist diffusionskontrolliert) resultiert eine inhomogene Netzwerkstruktur, die im schlimmsten Fall zum Versagen der Befestigung führen kann.

Ein weiterer Bestandteil chemischer Befestigungssysteme, insbesondere bei Anwendungen in Hohlbaustoffen, sind Verschäumungsmittel. Die Schaumbildung wird in kommerziellen Systemen einerseits durch chemische Reaktionen unter Abspaltung gasförmiger Stoffe oder andererseits physikalisch durch komprimierte Gase realisiert:

- Anorganische Carbonate mit organischen Carbonsäuren (bevorzugt Polycarbonsäuren)
- Calciumcarbid mit Wasser, vorteilhaft ist, dass neben dem Gas ein Reaktionsbeschleuniger gebildet wird
- Chemische Treibmittel: Azodicarbonamid, Hydrazin-derivate, Semicarbazide, Tetrazole, Benzoxazine
- Verdampfen niedrigsiedender FCKW
- Einführung von Gasen während der Topfzeitphase (Luft, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>); besonders geeignet für niedervolumige Formkörper z. B. Dübelmassen

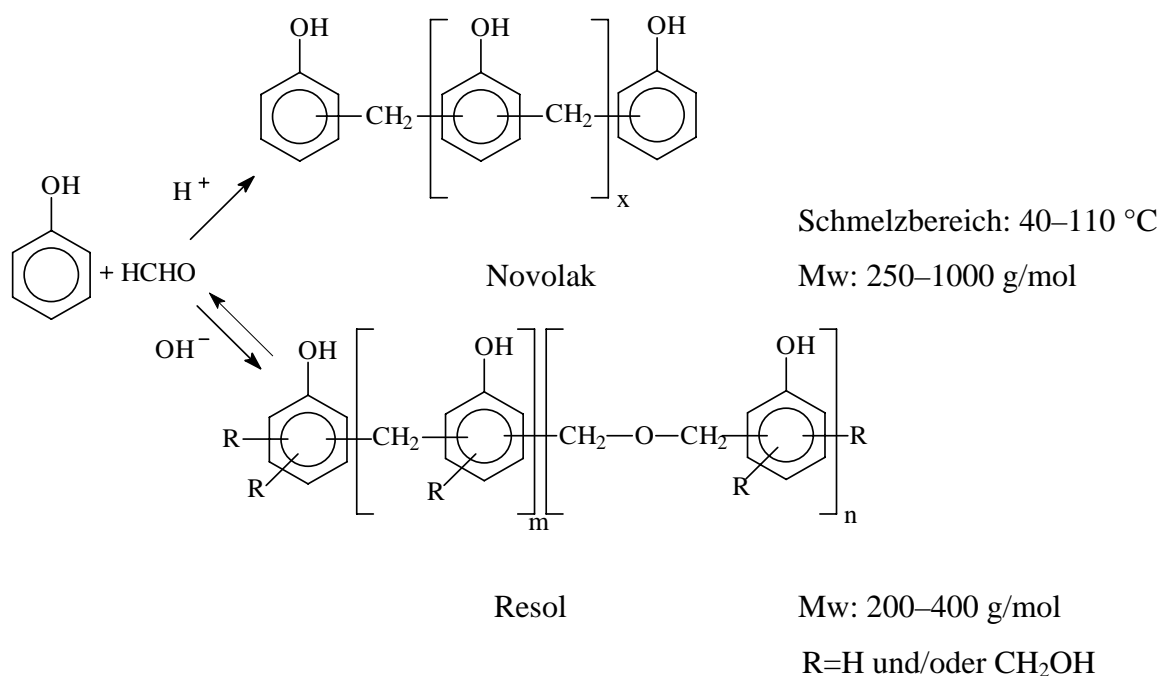
Die Geschwindigkeit der Schaumbildung ist von der Art, Menge und Korngröße der Treibmittel sowie dem pH-Wert in der Masse abhängig. Vorteilhafterweise ist die Schäumungsreaktion vor oder in der beginnenden Gelierphase beendet.

Abgeleitet aus den Grenzen chemischer Befestigungen nach dem Stand der Technik war Ziel des Projektes, Grundlagen für die Entwicklung einer thermisch härtenden Masse zu schaffen, die homogen vorgemischt, lagerstabil, frei von gesundheitsschädlichen Stoffen ist und innerhalb kurzer Zeit unter Energieeintrag die abschließende Verbundfestigkeit realisiert. Außerdem soll künftig eine Ausweitung der Einsatzgebiete solcher Massen für Über-Kopf- und hängende Anwendungen angestrebt werden.

### 3 Theoretischer Teil

#### 3.1 Chemie der Phenolharze

Phenolharze werden nach DIN 169116 Teil 1 und ISO 8244 als Kunstharze definiert, die durch Kondensation von Phenolen und Aldehyden, insbesondere Formaldehyd erhalten werden oder als modifizierte Umsetzungsprodukte, die sich von dieser Grundreaktion ableiten [52, 68]. Die Umsetzung von Phenolen mit Formaldehyd kann je nach Reaktionsbedingungen zu grundsätzlich verschiedenen Produkten führen (Novolake oder Resole), Abb. 3.1.



**Abb. 3.1:** Herstellung von Novolaken und Resolen aus der Umsetzung von Phenol und Formaldehyd [53]

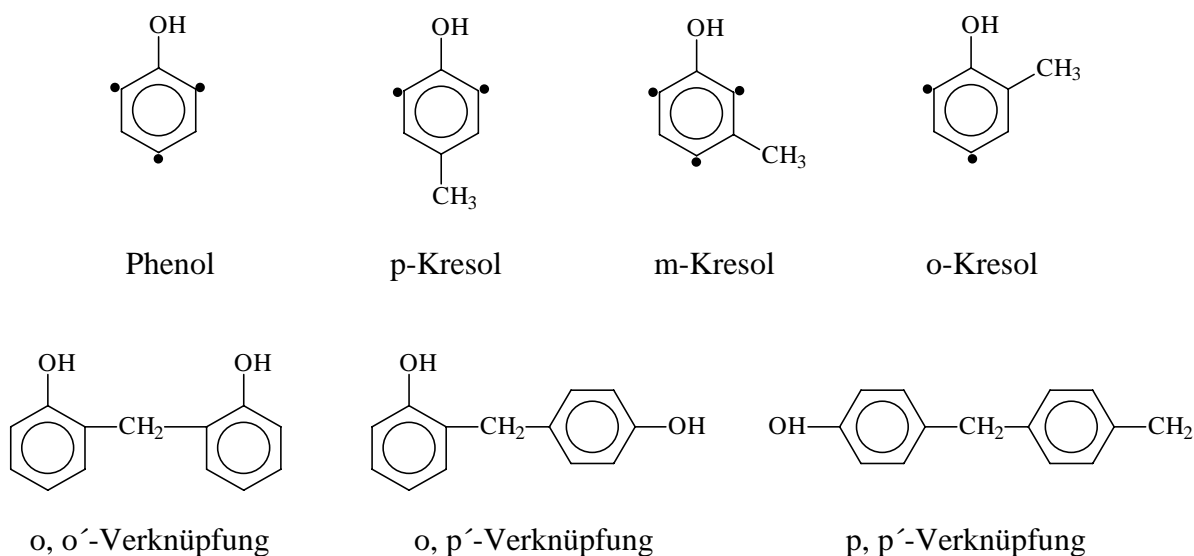
Die entstehenden Harze können in folgende Gruppen eingeordnet werden:

- A) Resole: Selbsthärtende Phenolharze, die im Anfangsstadium noch löslich und schmelzbar sind, durch entsprechende Maßnahmen wie Wärmeeinwirkung und Säurezugabe jedoch in einen unlöslichen, unschmelzbaren Zustand - Resit - überführt werden können
- B) Novolake: Nicht selbsthärtende Phenolharze, schmelzbar und in Lösemitteln löslich

- C) „Indirekt härtende“ Phenolharze: Gemische aus einem nicht selbsthärtenden Harz (Novolak) und einem „Härtungsmittel“ wie Hexamethylentetramin oder Paraformaldehyd. Derartige Mischungen sind härtbar und können in den Resitzzustand überführt werden.

### 3.2 Novolake

Novolake sind alkalilösliche, vorwiegend linear aufgebaute Phenol-Formaldehyd-Harze (Abb. 3.1). Bei der Kondensation der monomeren Phenolderivate zu Novolaken treten aufgrund mehrerer vorhandener reaktiver Positionen am aromatischen Grundkörper unterschiedliche Verknüpfungstypen auf (Abb. 3.2). Novolake auf der Basis von Phenol, m- oder o-Kresol enthalten deshalb auch bei Verwendung gleicher Monomertypen stets strukturisomere Oligomere. Novolake unterschiedlicher Strukturisomeren weisen somit, obwohl Art der Monomere und Molekulargewicht gleich oder vergleichbar sind, in ihren Materialeigenschaften deutliche Unterschiede auf [54].



**Abb. 3.2:** Reaktive Positionen [•] verschiedener Monomere und mögliche Verknüpfungstypen bei Novolakoligomeren [55]

Durch die dreifache Funktionalität des Phenols entsteht bei der Kondensation mit Formaldehyd ein Isomerengemisch. Möglich sind 3 verschiedene Zweikernverbindungen, 7 verschiedene Dreikernverbindungen, 28 Vierkernverbindungen etc..

Die Novolak-Bildung erfolgt durch eine mit sauren Kondensationsmitteln durchgeführte Phenol-Formaldehyd-Kondensation. Um jedoch zu Harzen mit typischen Novolak-Eigenschaften zu gelangen, müssen Phenole und Formaldehyd in einem solchen Molverhältnis umgesetzt werden, dass im Durchschnitt weniger als eine Brückenbindung je Phenolkern zur Ausbildung kommt. Da hier die Verknüpfung über die aus einem Mol Formaldehyd gebildete Methylenbrücke erfolgt, darf also nur weniger als 1 Mol Formaldehyd mit einem Mol Phenol reagieren. In der Regel kondensiert man deshalb 1 Mol Phenol mit 0,5–0,8 Mol Formaldehyd und trennt das nicht umgesetzte Phenol aus dem Endprodukt ab. Je niedriger die Menge des Formaldehyds ist, umso höher ist die Menge des nicht in Reaktion getretenen Phenols, umso mehr sinkt auch der Durchschnittspolymerisationsgrad des Endproduktes [56].

Novolake sind gut löslich in polarem Lösemittel wie Alkoholen, Ketonen und Estern, aber unlöslich in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Sie sind im Allgemeinen feste Produkte mit einer Erweichungstemperatur von 40 bis 110 °C und einem Molekulargewicht ( $M_w = 250\text{--}1000\text{ g/mol}$ ). Dies entspricht einer durchschnittlichen Verknüpfung von drei bis neun Phenolkernen.

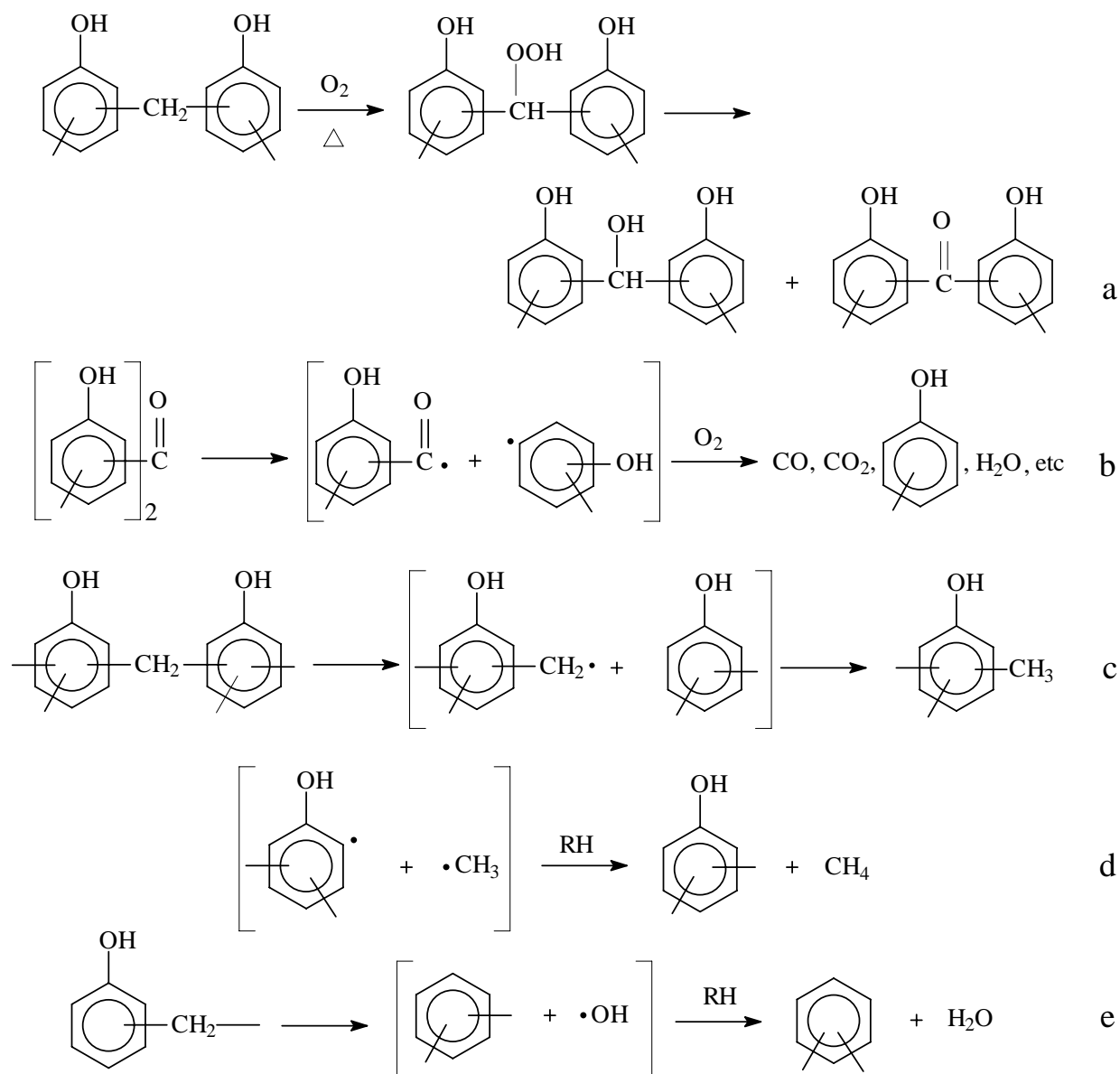
### **3.2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften und deren Abhängigkeit von der Struktur des Novolakes**

Mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist es möglich die Glasübergangstemperatur  $T_g$  von Novolaken (analog der  $T_g$  amorphen Polymeren) zu bestimmen, wobei  $T_g$  vom Molekulargewicht und vor allem von der Struktur des Harzes abhängt [57].

Die Temperatur für den Erweichungsbereich der Novolake liegt meist höher als  $T_g$  [58].

Bei der Herstellung von Novolakharzen resultiert ein gewisser Anteil an unreaktierten Phenolen und Spuren von Wasser. Es ist bekannt, dass die Feuchtigkeit in den Substanzen die Fliesseigenschaften verbessert und als Weichmacher wirkt. Wasser kann sich auch als Katalysator der Härtingsreaktion auswirken [59-61].

Thermogravimetrische Messungen [55, 62-65] von verschiedenen Novolaken zeigen, dass unabhängig von der Atmosphäre (inert oder sauerstoffhaltig) ein thermo-oxidativer Pyrolyseprozess aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes des Phenolharzes stattfindet. Der erste Schritt der thermo-oxidativen Degradation des Novolakes ist die Bildung von Hydroperoxiden, die sich in Benzhydrol-Strukturen bzw. in Dihydroxybenzophenonderivate (Abb. 3.3) umwandeln.



**Abb. 3.3:** Reaktionsablauf der thermo-oxidativen Degradation von Phenolharzen [63]

Als Folge werden sowohl eine Intensitätserhöhung der IR-Banden der Hydroxyl- bei  $3333 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,0 \text{ }\mu\text{m}$ ) und der Carbonylschwingung bei  $1653 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,05 \text{ }\mu\text{m}$ ) beobachtet, als auch die entsprechenden leichtflüchtigen Komponenten identifiziert. Decarboxy- und Decarbonylierungsreaktionen finden ab ca.  $300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abb. 3.3), weitere Fragmentierungsreaktionen (Kresol, Methan) ab  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  statt.

### 3.2.2 Einfluss des Molekulargewichtes

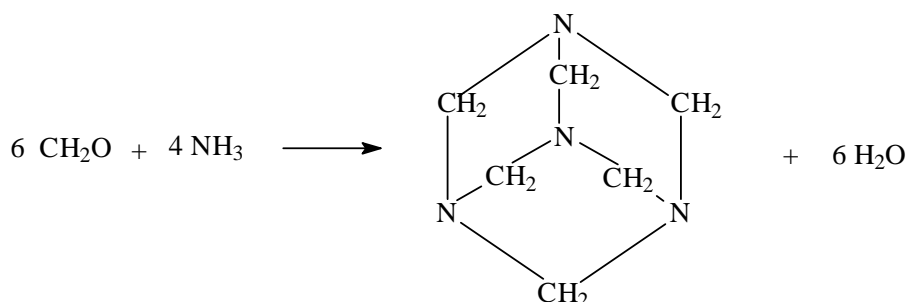
Für Novolake mit geringem Molekulargewicht ( $M_w$ ) steigt  $T_g$  mit Erhöhung des Molekulargewichtes bei gleichbleibender Monomerzusammensetzung bzw. gleichbleibendem Monomerverhältnis bei der Kondensation aufgrund der zunehmenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Nachbarmolekülen [66].

Bei verschiedenen Fraktionen eines Phenol-Novolakharzes wurde eine Erhöhung des Schmelzpunktes mit zunehmendem Molekulargewicht gefunden [67].

Eine Zunahme des Molekulargewichtes des Novolakes führt somit zu einer Erhöhung der Wärmebeständigkeit der Novolakharze [61, 67], und die Lösegeschwindigkeit in wässrig-alkalischen Lösungen sinkt mit zunehmendem Molekulargewicht ( $M_w$ ) [67].

### 3.3 Härtung der Phenolharze

Novolake sind selbst nicht wärmereaktiv. Sie enthalten keine oder nur wenig reaktive Methylolgruppen ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), die reaktiv eine Vernetzung oder Kettenreaktionen herbeiführen könnten. Zur Härtung der Novolake wird am häufigsten Hexamethylentetramin („Hexa“) verwendet, ein Reaktionsprodukt aus Formaldehyd und Ammoniak, welches in Umkehrung der Bildungsreaktion Formaldehyd und Ammoniak abspalten kann [53, 69, 70]. Dem Hexa kommt besondere technische Bedeutung zu, da das freiwerdende Kondensationswasser bereits bei Bildung aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  abgespalten wurde (Abb.3.4).

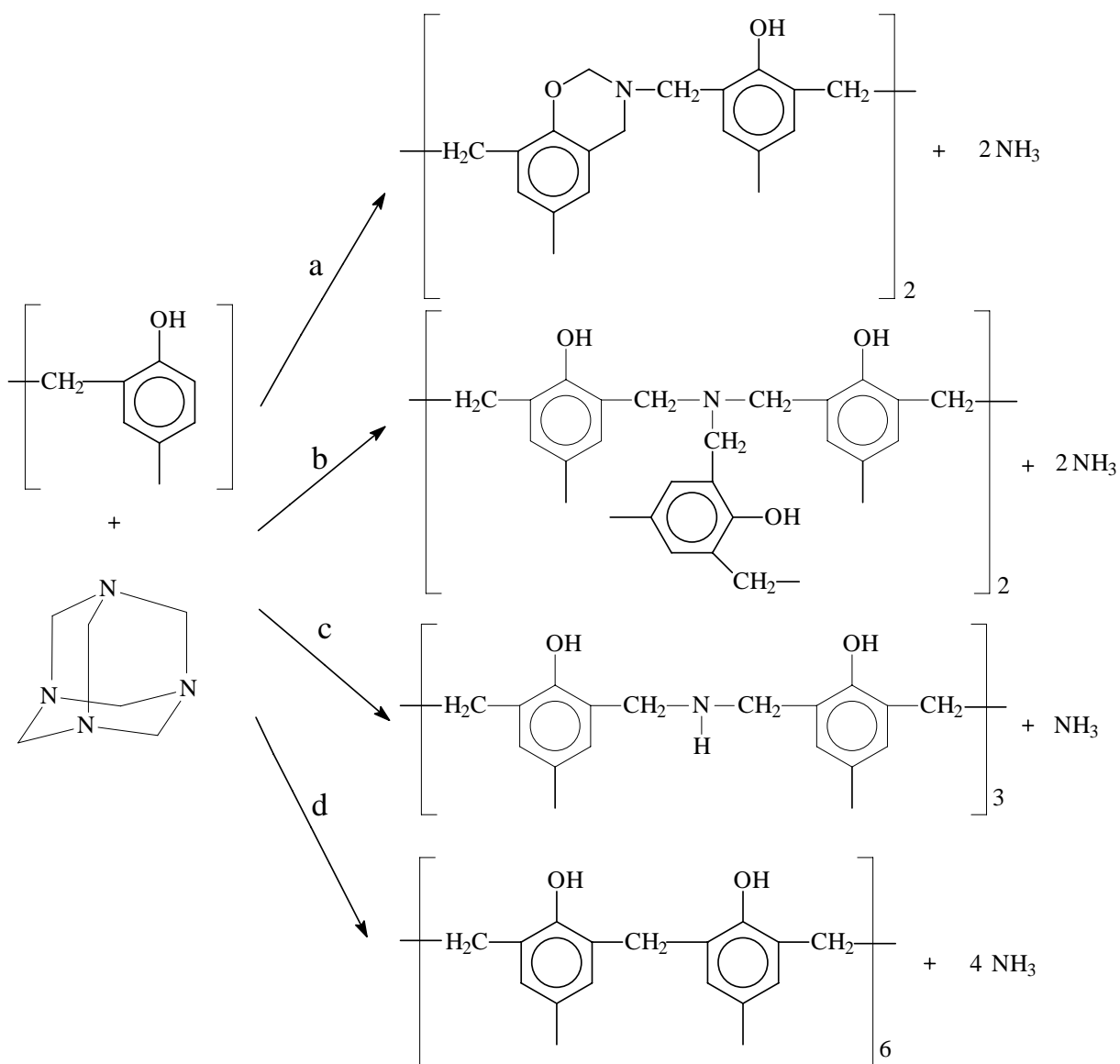


**Abb. 3.4:** Reaktionsschema der Herstellung des Hexamethylentetramins [68]

Bei der Härtung mit Hexa werden deshalb nur geringere Mengen  $\text{NH}_3$  aber kein Wasser frei. Aus diesem Grunde wird nach [69] die Ausbildung der aus Wassereinschlüssen im Vernetzungsgitter herrührenden Lockerstellen vermieden. Der Chemismus der Novolak-Härtung mit



Hexamethylentetramin ist in der Abb. 3.5 dargestellt. In einer ersten Stufe - bei festen Harzen bei 120 °C bis 170 °C - entstehen Dimethylenamin- und Trimethylenaminbrücken, die zur Vernetzung führen. Letztgenannte sind gegen höhere Temperaturen empfindlich. Bei höheren Temperaturen (ca. 170 °C) lagern sich die Aminbrücken in Methylenbrücken um und es entsteht zusätzlicher Ammoniak.



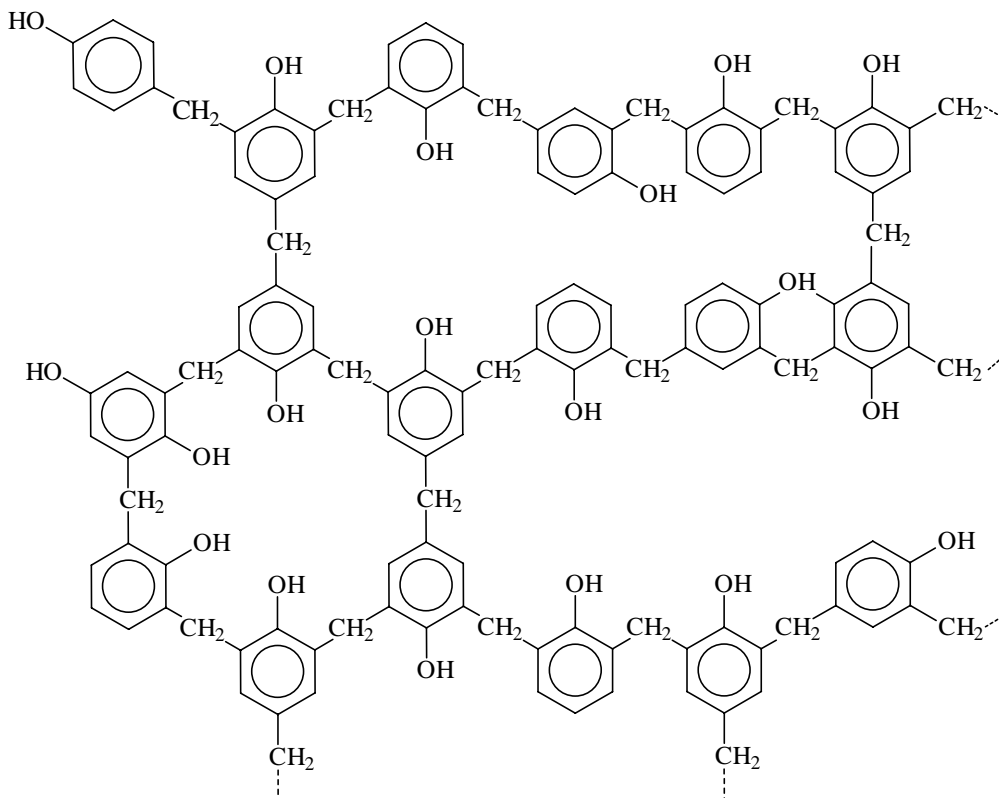
**Abb. 3.5:** Chemismus der Novolak-Härtung mit Hexa [59]

Bei 200 °C und darüber sind weitere Umwandlungsreaktionen an einem Farbumschlag nach dunkelbraun wahrnehmbar. Sie tragen zu einem weiteren Molekülwachstum nicht mehr bei. Hier dürfen sich vornehmlich Redoxvorgänge der Chinomethide abspielen, wobei die für

derartige Vorgänge typischen Gruppen und Bindungen wie Ethylen- ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), Vinylengruppen ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), cyclische Chinoether, sowie Methyl- und Formylendgruppen auftreten. Über  $300\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt die Ver crackung [53, 69].

Bei der Novolak-Härtung ist das Ergebnis der Vernetzungsreaktion die Ausbildung eines hochmolekularen Resitgitters (siehe Abb. 3.6).

Ungenügende Härtung ist dann zu verzeichnen, wenn Bildungsmöglichkeiten fehlen. Im Ergebnis ist niedrige Festigkeit und geringe Wärmebeständigkeit festzustellen. Verstärkt treten Fehlstellen im Vernetzungsgitter auf. Diese können sich je nach Art und Häufigkeit sehr stark auf die technischen Eigenschaften auswirken. Dies wäre eine mögliche Erklärung für die zu beobachtenden oft enormen Unterschiede zwischen theoretischen und praktischen Festigkeiten.



**Abb. 3.6** Mögliches Strukturschema eines gehärteten Phenolharzes (Resit) [70]

Im Resitgitter sind je nach Harztyp und Härtingsbedingungen mehr oder weniger Fehlstellen der Verknüpfung zu erwarten. Für ihr Entstehen gibt es verschiedene Gründe:

- Aus räumlichen Gründen werden nicht alle theoretisch möglichen Brückenbindungen zwischen den Molekülen geschlossen,
- Kondensationswasser kann zu „Löchern“ führen,
- Je grösser das Molekül ist, desto kleiner ist die Wahrscheinlichkeit, dass alle härtbaren Gruppen in Reaktion treten.

Für die Vernetzung der kettenförmig ausgebildeten Novolakmoleküle in Abhängigkeit von der Menge des Härtungsmittels sowie der Höhe und Dauer der Erwärmung werden normalerweise 10–15 % Hexa (bezogen auf Novolak) und Temperaturen zwischen 150 bis 200 °C angewandt. Ein Überblick über die Auswirkungen des Hexagehaltes auf vernetzte Novolake ist in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

**Tab. 3.1:** Der Einfluss des Hexagehaltes auf ausgehärtete Novolake [55]

Novolak/Hexa Verhältnis	T der Reaktion	Hexa- gehalt	Verhältnis CH <sub>2</sub> an den reaktiven Zentren	Geschw. der Reak- tion	Verbleibende reaktive Gruppen	Restliche Stickstoff- strukturen	Dichte des Netzwerks
94/6	niedrig	niedrig	4.4:1	schnell	viele	wenige	schwach
80/20	hoch	hoch	1:1	langsam	wenige	viele	stark

Die Härtungsgeschwindigkeit kann durch Zusatz von MgO oder CaO zusätzlich gesteigert werden.

Die Auswahl der Katalysatoren richtet sich nach der Beständigkeit des Reaktormaterials und der leichten Entfernbarkeit aus dem Kondensationsprodukt. Leicht entfernbar sind z.B. HCl, Oxalsäure, Oxalsäure/HCl-Gemisch. Oxalsäure kann entweder durch Waschen oder durch Erhitzen im Vakuum bei 180 °C zerstört werden, während gleichzeitig überschüssiges Phenol abdestilliert [68].

An Stelle von Hexa kann man als Härtungsmittel z.B. Paraformaldehyd verwenden, das aber ohne Zusatz eines Katalysators gewöhnlich nur träge und bei verhältnismäßig hohen Temperaturen kondensiert. Nur mit besonderen reaktiven Phenolen wie Resorcin gelingt diese Härtung leicht, sogar schon in der Kälte [56].

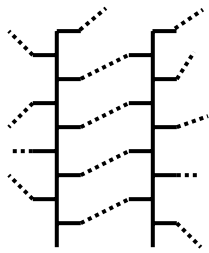
Auch methyolgruppenreiche Phenol-, Harnstoff-, Melamin- oder ähnliche Formaldehyd-Kondensationsprodukte wie Trimethylolphenol, Dimethylolharnstoff oder Hexamethylol-Melamin lassen sich als Härtungsmittel benutzen [55].

### 3.3.1 Der Begriff des Aushärtegrades

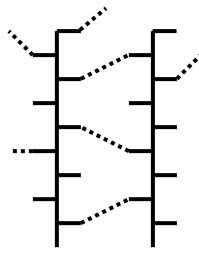
Ein Harzformstoff ist theoretisch dann vollständig ausgehärtet, wenn alle möglichen Bindungen zwischen den in den Komponenten der Harzmasse vorhandenen funktionellen Gruppen geknüpft sind, wobei die Aushärtung mit zunehmender Härtetemperatur beschleunigt und zeitabhängig erhöht wird. Die Anzahl vorhandener Vernetzungsstellen, bezogen auf die maximal mögliche Anzahl, ergibt theoretisch den Aushärtegrad eines Harzformstoffs. Für die Praxis ist dabei jedoch folgendes zu beachten:

- Die Definition eines 100%igen Aushärtegrades ist schwierig, da nie alle Vernetzungspartner „zueinanderfinden“. Zusätzlich kann die Bindungsbildung durch thermische Spaltung überlagert sein. Je nach Härungsverlauf kann sich außerdem das Netzwerk unterschiedlich ausprägen.
- Es existiert keine für die Praxis geeignete Methode, mit Hilfe derer man die Anzahl und Verteilung der Vernetzungsstellen direkt quantitativ bestimmen kann. Praxisübliche Verfahren wie z.B. die Wärmeflussmessung (Reaktionswärme) im DSC (Differential Scanning Calorimetry) geben lediglich Hinweise über den Reaktionsumsatz.
- Für die Anwendung interessiert weniger die Anzahl der gebildeten Vernetzungsstellen als das Verhalten des Harzformstoffs in der Wärme, gegenüber Chemikalien oder mechanischer Belastung. Dementsprechend können Kenngrößen (z.B. Glasübergangstemperatur, Quellgrad in Medien, E-Modul) ermittelt werden, die zur Beurteilung der Aushärtung mit der jeweiligen Kenngröße bei vollständiger Aushärtung verglichen oder ins Verhältnis gesetzt werden. Dabei erfolgt die Definition der „vollständigen“ Aushärtung mehr oder weniger willkürlich, z.B. derart, wenn sich ein Wert bei weiterer Härtung nicht mehr verändert. Solche Aushärtungsgradkenngrößen, die mit verschiedenen Prüfmethoden gemessen werden, stimmen jedoch oft nicht untereinander überein.

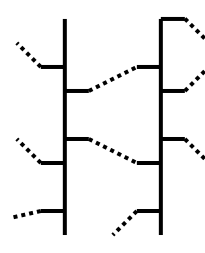
Je nach Zusammensetzung unterscheiden sich Harze in der Anzahl bzw. Dichte funktioneller Gruppen und der damit erreichbaren Netzwerkichte, die die Formstoffeigenschaften bestimmt. Ein schwach vernetzendes Material kann trotz vollständiger Umsetzung eine niedrigere Glasübergangstemperatur und Steifigkeit aufweisen als ein hochvernetztes, das noch nicht vollständig ausgehärtet ist, Bild 3.1.



Stark vernetzt  
vollständig ausgehärtet  
hohe  $T_g$   
hohe Steifigkeit



Stark vernetzt  
unvollständig ausgehärtet  
niedrige  $T_g$   
niedrige Steifigkeit



Schwach vernetzt  
vollständig ausgehärtet  
niedrige  $T_g$   
niedrige Steifigkeit

**Bild. 3.1:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Vernetzungszustände [53]

Von entscheidender Wichtigkeit für den Verarbeiter ist die Tatsache, dass eine „vollständige“ Aushärtung nur bei Härtungstemperaturen nahe oder oberhalb der systemspezifischen zu erreichenden  $T_g$  erfolgen kann. Daher haben (ausgehärtete) niedrig vernetzende Duroplaste gegenüber hochvernetzenden den Vorteil einer schnellen Aushärtung bei niedrigen Temperaturen. Sie sind zäher und weicher und weisen eine hohe Dämpfung auf, aufgrund der großen Maschenweite des Netzwerks sind sie jedoch empfindlicher gegen das Einbringen von Medien [71].

Bei den Messgrößen zur Charakterisierung der Aushärtung von Harzformstoffen kann unterschieden werden zwischen:

- „direkten“ Messgrößen, die den Umsatz der Vernetzungsreaktion charakterisieren (z.B. Restenthalpie, IR-Bandenintensität)
- „indirekte“ Messgrößen, die spezielle mit der Aushärtung verknüpfte Eigenschaften des Formstoffs charakterisieren (z.B. Glasübergangstemperatur, E-Modul, Härte).

Prinzipiell eignen sich folgenden Verfahren zur Charakterisierung des Aushärtezustandes:

- Verfahren der Thermischen Analyse
  - DSC (Differential Scanning Calorimetry)
  - DMA (Dynamisch-mechanische Analyse)
  - TMA (Thermomechanische Analyse)

- Dielektrometrie
- Spektrometrie (IR, NMR, ESR)
- Quellverhalten
- Mechanische Prüfungen
  - Zugversuche - Kurzzeit
  - Härteprüfung (Barcolhärte) - Kurzzeit
  - Abgekürzter Zeitstandbiegeversuch - Langzeit
  - Hysteresismessverfahren - dynamisch
  - Biegeschwinger - dynamisch

Zur Untersuchung praktisch aller Harzsysteme kommt der thermischen Analyse ein besonderer Stellenwert zu. Vor allem bei Reaktionsharzen dient die DSC (Differential Scanning Calorimetry) und DTA (Differential Thermal Analysis) zur Untersuchung der Aushärtung (Mechanismus und Härtungsgeschwindigkeit) anhand von Restenthalpien und Glasübergangstemperaturen [53, 61, 69, 70, 72-75]. Überlagerungen von Effekten, z.B. durch flüchtige Komponenten, können bei der Auswertung stark störend wirken.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Auswahl des Vernetzungssystems

Zur Auswahl geeigneter Härtersysteme wurden umfangreiche Untersuchungen zur Reaktivität, Bruttokinetik und Thermostabilität durchgeführt. Gegenstand der Untersuchungen waren dabei folgende Systeme:

#### A) Aushärtung über Polyaddition:

- Polyester-Pulverlacksysteme, unkatalysiert und katalysiert
- Epoxidharz/Polyester-Hybridsysteme, unkatalysiert und katalysiert
- Polyurethansysteme

#### B) Aushärtung über Polykondensation:

- Phenolharz/Hexa-Systeme unter Variation von Molmasse und Hexagehalt
- Melaminharz/Hexa-Systeme
- Bisphenol A/Hexa-Systeme

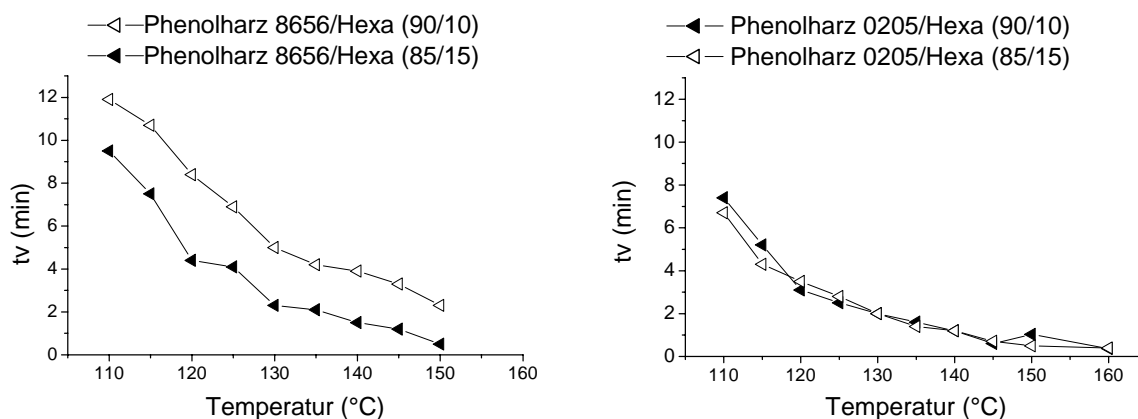
Der Schwerpunkt der Voruntersuchungen wurde auf die Kondensationssysteme gelegt, da die Grundstoffe für Kondensationssysteme wesentlich preiswerter sind als für Polyadditionssysteme. Ziel der Voruntersuchungen war die Evaluierung verschiedener Stoffsysteme hinsichtlich ihrer prinzipiellen Eignung für einen Einsatz in thermisch härtenden Massen.

Die Probenpräparation erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen, die im Abschnitt 5.2.1 detailliert beschrieben sind. In beiden Fällen wurde ein niedermolekulares bzw. höhermolekulares Phenolharz mit 10 bzw. 15 Gew.-% Hexa kombiniert und die Verfestigungszeit (tv) des Systems in Schmelze und in Lösung (Methanol) in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. (Die Objektträger mit den Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen von 110 bis 150 °C auf dem temperierten Heiztischmikroskop erhitzt). In der Abb. 4.1 sind die Ergebnisse für beide Varianten dargestellt.

Es ist deutlich zu sehen, dass ein höherer Hexaanteil in den aus Schmelze präparierten Proben (das niedermolekulare Phenolharz 8656 F und Hexa) eine positive Wirkung auf die Verfesti-

gung des Systems hat. Derselbe Effekt ist bei den aus Lösung präparierten Proben mit einem höhermolekularen Phenolharz 0205 DF 04 nicht zu beobachten.

Als Ursache wird vermutet, dass durch die Viskositätsunterschiede zwischen Harz und Härter und in Folge der geringen Scherung in der Schmelze keine homogene Verteilung des Hexas in der Schmelze sichergestellt werden kann und damit die Reaktion stärker diffusionskontrolliert (geschwindigkeitsbestimmender Prozess) ist. Solche Probleme werden durch eine Präparation aus Lösung ausgeschlossen. Allerdings enthalten die aus Lösung hergestellten Proben noch Restspuren an Methanol. Die Härtingszeit bei 150 °C beträgt in beiden Systemen < 5 Minuten. Damit zeigten die Phenolharze die bei weitem kürzesten Verfestigungszeiten aller untersuchten Harzarten.



**Abb. 4.1:** Evaluierung der Vernetzungsgeschwindigkeit der Proben nach Homogenisierung in Schmelze (links) bzw. in Lösung (rechts)

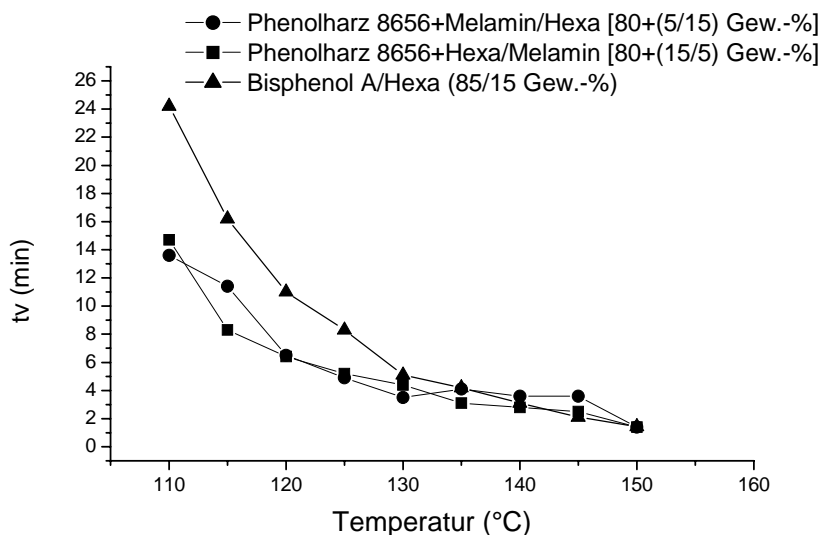
Weitere Voruntersuchungen wurden am System Phenolharz/Melaminharz/Hexa bzw. Bisphenol A/Hexa durchgeführt (Abb. 4.2).

Während die Zumischung von Melaminharz im Vergleich zum reinen Phenolharzbindemittel, wie aus Versuchen an reinem Melaminharzbindemittel zu vermuten war, eine deutliche Verlangsamung der Reaktion aufzeigte, wurde im niedermolekularen Modellsystem Bisphenol A/Hexa überhaupt keine Verfestigung und damit keine Vernetzung erreicht.

Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Phenolharz/Hexa-Systeme unkatalysiert eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen (Härtingszeit bei 110–200 °C < 12 Minuten). Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich zudem durch Einsatz weniger reaktiver Harze gezielt einstellen. Die Phenolharz/Hexa-Bindemittel haben zudem den Vorteil, dass sie in Abhängigkeit vom Hexagehalt selbstexpandierend/selbstschäumend sind. Ein Einsatz dieser Systeme



wurde deshalb für eine Entwicklung thermisch härtender Massen favorisiert. Die Vernetzungsreaktion in diesem Bindemittelsystem beruht auf einer Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Ammoniak (Abb. 3.3).



**Abb. 4.2:** Reaktionsverhalten im Bindemittelsystem Phenolharz/Melaminharz/Hexa

Das System Phenolharz/Hexa weist gegenüber den anderen untersuchten Systemen weitere Vorteile auf:

- Verzicht auf teure Katalysatoren
- Verzicht auf Zusatz von externen (teuren) Schäumungsmitteln für den Standardeinsatz.

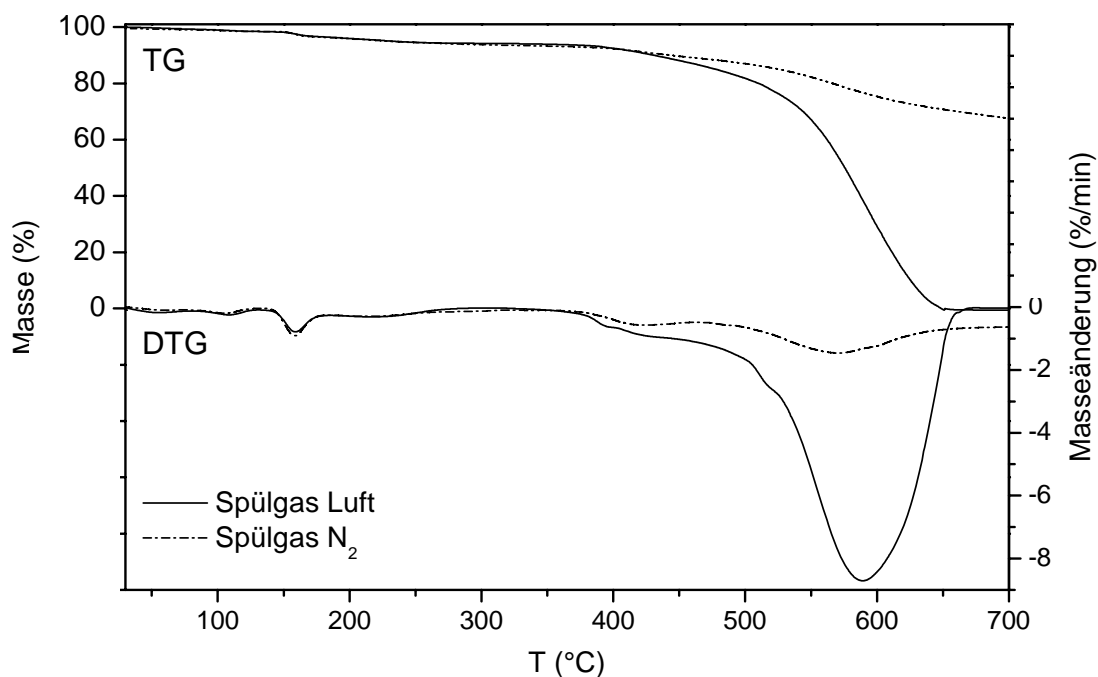
## 4.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Härtungssystems Phenolharz/Hexa

### Ausgangsstoffe

Für die systematischen Untersuchungen wurden drei kommerzielle Phenolharztypen der Fa. Bakelite eingesetzt – zwei niedermolekulare Typen [Bakelite 8656 F (Novolak 1) und Bakelite 8505 F (Novolak 3)] und ein höhermolekulares Harz [Bakelite 0205 DF (Novolak 2)]. Die technischen Daten sind in Tabelle 5.1 im Abschnitt 5.1 zusammengestellt.

#### 4.2.1 Thermische Stabilität

Ziel des Vorhabens ist es, reaktive Massen unter Energieeintrag in kurzer Zeit thermisch zu vernetzen. Da die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion von kinetischen Gesetzen bestimmt wird, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur höher wird, ist es für die Einstellung optimaler Reaktionsbedingungen erforderlich, die thermische Stabilität dieser Systeme bezüglich Abbau zu kennen. Dazu wurden thermogravimetrische Untersuchungen an einer Perkin-Elmer-TGA 7 unter Luft und unter Stickstoff durchgeführt. In Abb. 4.3 ist der prozentuelle Masseverlust (MV) zwischen 30 °C und 700 °C für das Bindemittelsystem Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) bei einer Heizrate von 10 K/min in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die durchgezogene schwarze Kurve ist die unter Luft gemessene und die gestrichelte schwarze die unter Stickstoff gemessene TG-Kurve. Die schwarze durchgezogene, bzw. die gestrichelte Kurve ist das differenzierte Signal der DTG-Kurve dieses Bindemittelsystems.



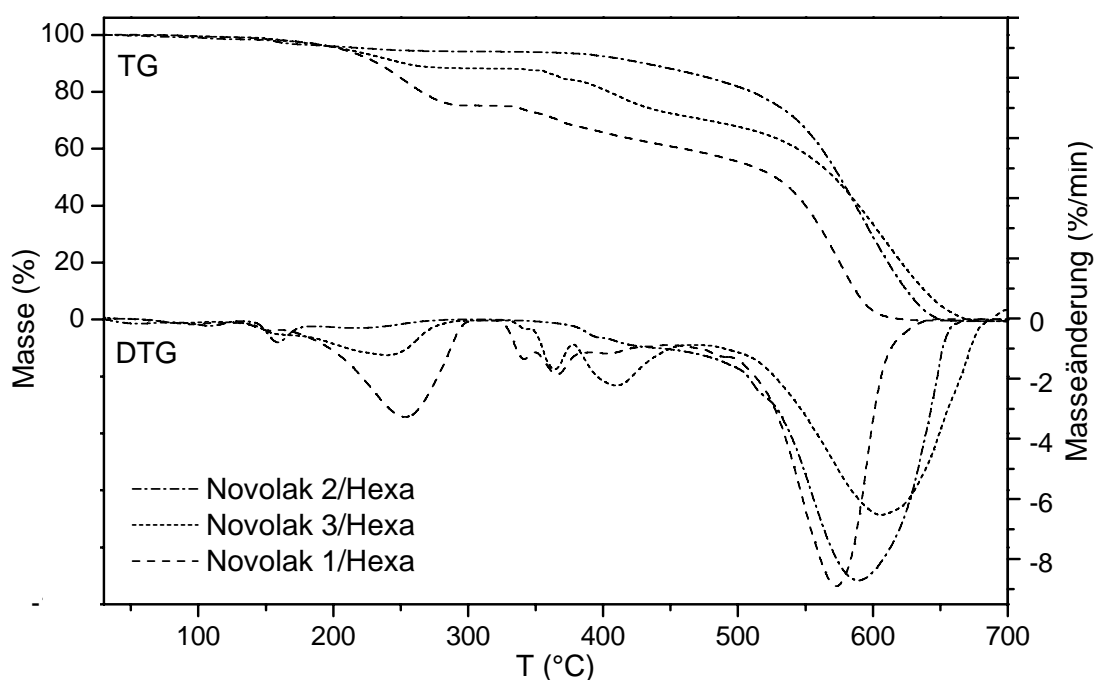
**Abb. 4.3:** Thermostabilität des unausgehärteten Bindemittelsystems Novolak 2/Hexa (90/10) Gew.-%

Bis zu 320 °C zeigen die Proben, die unter Stickstoff und Luft gemessen wurden, keine wesentlichen Unterschiede bei den Masseverlusten. Erst bei einer höheren Temperatur hat die

Luft einen größeren Einfluss auf die thermische Zersetzung. An der Luft läuft bis 700 °C eine vollständige Pyrolyse des Bindemittels ab.

Erste MV in Höhe von 2,5 % bis zu 132 °C sind auf das Verdampfen von geringen Mengen Haftwasser und flüchtige Substanzen zurückzuführen (Siehe Ergebnisse von der Headspace Analyse in Abb. 4.7). Wichtig für die Härtingsreaktion sind die zwei Abbaustufen oberhalb 130 °C mit dem Peakmaximum 159 °C ( $T_{\text{Ende}}$  der Abbaustufe 185 °C) mit einem MV von 3,7 % und einem zweiten Peak bei 210 °C ( $T_{\text{End}}$  320 °C) mit 6,5 % MV. Erste deutliche MV infolge Zersetzungserscheinungen treten bei Temperaturen oberhalb 320 °C auf. Damit dürfen während des Vernetzungsprozesses in der Masse auch punktuell Temperaturen von 320 °C nicht überschritten werden, um eine Beeinflussung der Verbundfestigkeit durch partielle Abbauerscheinungen zu verhindern.

Im Vergleich dazu wurde auch die thermische Stabilität des Systems niedermolekulares Phenolharz Novolak 1/Hexa und Novolak 3/Hexa untersucht. Der Vergleich der Thermostabilität der unterschiedlichen Systeme ist in der Abb. 4.4 dargestellt.

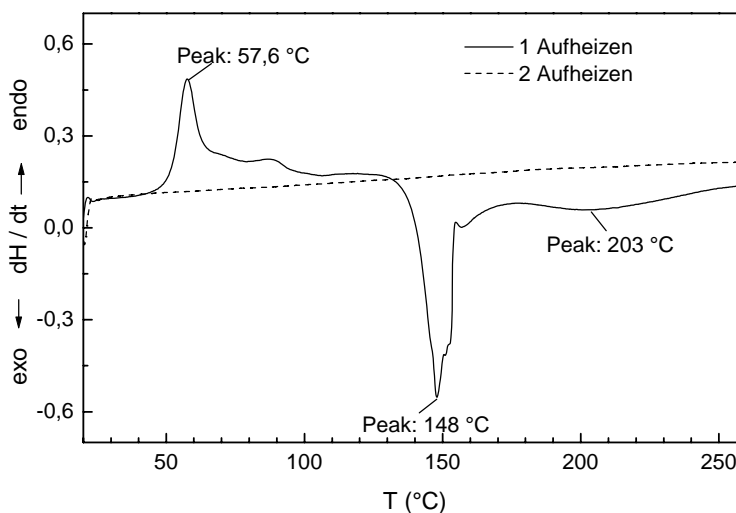


**Abb. 4.4:** TG und DTG Kurven der unterschiedlichen Systeme Novolak 1/Hexa, Novolak 2/Hexa und Novolak 3/Hexa im Verhältnis 90/10 Gew.-% (unter Luft gemessen)

Es ist deutlich zu sehen, dass sich mit steigender Molmasse der Novolake der MV im T-Bereich bis 320 °C reduziert. Für das System Novolak 1/Hexa beträgt der MV bei 320 °C - 25 %, für das System Novolak 3/Hexa - 12 % und für das System Novolak 2/Hexa, mit dem höhermolekularen Harz, nur 6 %. Ein deutlicher Unterschied ist im Bereich von 170 bis 320 °C zu beobachten. Für das System mit geringem Mw ist parallel zur Härtingsreaktion das Verdampfen von flüchtigen Substanzen (z.B. nicht reagierter Härter, Phenol, Ammoniak und der Beginn mit der thermooxidativen Degradation und Destillation der flüchtigen abbaubaren Produkte) zu beobachten. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Wärme-Beständigkeit der Novolakharze mit der Erhöhung des Molekulargewichtes des Novolakes steigt [63, 67]. Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, dass das System Novolak 2/Hexa gegenüber den anderen untersuchten Systemen bessere thermische Stabilität bei höheren Temperaturen aufweist.

#### 4.2.2 Reaktivität im ungefüllten Bindemittel

Um den Mechanismus der Aushärtung des Phenolharzes mit Hexa im Detail zu untersuchen, wurden nicht-isotherme Untersuchungen mittels DSC/Netzsch im Temperatur-Bereich von 20–260 °C bei einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt.

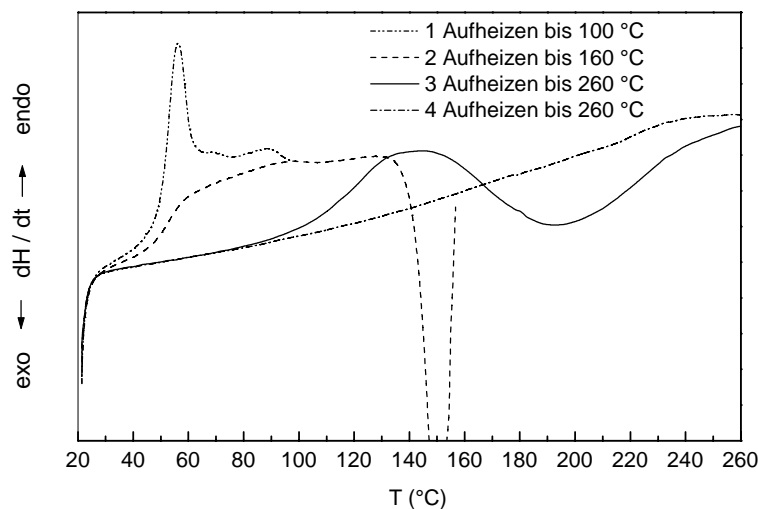


**Abb. 4.5:** Nicht-isotherme DSC-Untersuchungen des Systems Novolak 2/Hexa (90/10Gew.-%) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min

Die durchgezogene DSC-Kurve in Abb. 4.5 zeigt drei deutliche Peaks: Einen endothermen Peak bei

57,6 °C und zwei exotherme Peaks mit einem Maximum bei 148 °C und 203 °C. Der endotherme Peak bei 57,6 °C ist ein Relaxationspeak im Glasübergangsbereich, der infolge der Lagerung stark ausgeprägt ist. Der darunter liegende Glasübergang kann durch ein im DSC durchgeführtes Stufenprogramm sichtbar gemacht werden (siehe Abb. 4.6). Der schwache endotherme Peak zwischen 80 °C und 110 °C dürfte auf das Verdampfen von geringen Mengen Haftwasser zurückzuführen sein. Bei ca. 130 °C fängt die exotherme Vernetzung an, die zweistufig erfolgt (Peakmaxima 148 °C und 203 °C). Dieses Verhalten ist für Phenolharze bekannt [62, 76]. Nach dem zweiten Aufheizen (gestrichelte Kurve) ist keine Nachvernetzung mehr festzustellen. Der Glasübergang ist kaum zu erkennen, was auf ein hochvernetztes System hinweist.

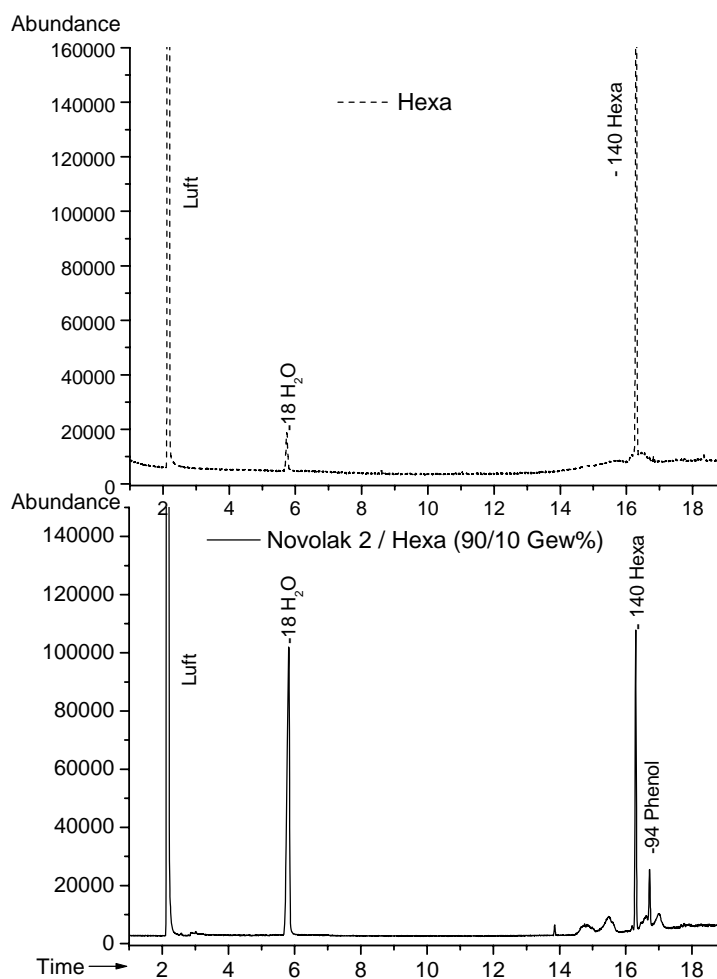
Um den Glasübergang vom Relaxationspeak trennen zu können und die beiden exothermen Peaks besser zu unterscheiden, wurde das System Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) im Perkin-Elmer DSC 7 nach einem definierten mehrstufigen Temperatur-Zeit-Programm untersucht. Das Aufheizen wurde mit 10 K/min realisiert und das Abkühlen mit 80 K/min durchgeführt. Die DSC-Kurven sind in der Abb. 4.6 dargestellt.



**Abb. 4.6:** DSC-Messergebnisse des Systems Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) nach dem Stufen-aufheizprogramm

Beim ersten Aufheizen (blaue Kurve) von 20 bis 100 °C erkennt man wieder den Relaxationspeak bei 57 °C. Nach 2 Minuten isothermem Halten bei 100 °C und durch das Abkühlen mit 80 K/min auf 20 °C ist beim zweiten Aufheizen (rote Kurve) der Glasübergang bei 53 °C deutlich erkennbar. In der dritten Aufheizkurve ist der zweite exotherme Peak mit einem Beginn bei 143 °C festzustellen. Dieser Peak ist im Vergleich zum ersten Härtungsprozess sehr

breit, was möglicherweise auf die Bildung von Azomethin [62] zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der DSC korrelieren mit den Ergebnissen der TGA und zeigen, dass im Bereich zwischen 160 und 320 °C die Reaktion mit 4 % MV verbunden ist. Dieser Peak ist eine Summe von exothermer Reaktion und endothermem Verdampfen. Um die flüchtigen Substanzen, die auf einen endothermen Peak am Anfang der Reaktion zurückzuführen sind, im Detail zu untersuchen, wurden die Headspace-GC/MS-Messungen mit einer polaren Säule (DB-WAX) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.7 gezeigt.



**Abb. 4.7:** Headspace-Untersuchungen bei 120 °C (10 min) für den Härter (Hexa) und das System Novolak 2/Hexa

Der reine Härter und das Gemisch aus Novolak 2 und Härter (Hexa) wurden 10 Minuten lang bei 120 °C aufgeheizt. Die Identifizierung der Substanzen wurde mit dem massenselektiven Detektor und Vergleich der MS-Spektren mit einer Bibliothek vorgenommen. Bei 120 °C ist der Härter stabil. Man kann keine Spuren von Ammoniak und Formaldehyd sehen. Es wird

H<sub>2</sub>O und Hexamin (Hexa) identifiziert. Bei dem Gemisch Novolak/Härter ist noch zusätzlich Phenol zu detektieren. Freies Ammoniak konnte nicht nachgewiesen werden. Bei 120 °C wird Ammoniak als Dimethylenamino- und Trimethylenaminobrücke in das Netzwerk eingebaut [68, 70].

Weitere Untersuchungen zur Reaktivität des Systems Novolak 1/Hexa und Novolak 2/Hexa wurden unter Variation des Hexagehaltes (10, 12,5, 15, 17,5 Gew.-%) im DSC 204 Phoenix-Netzsch durchgeführt. Zu den Ergebnissen kann man folgende Aussagen machen:

- Die Vernetzungsdichte ist von der zugesetzten Menge an Hexa abhängig. Mit erhöhtem Hexagehalt steigt der Glasübergang des Systems und für das System Novolak 2/Hexa ist ab 10 Gew.-% Hexa kein Glasübergang mehr zu bestimmen. (Die Dichte des Netzes ist sehr stark. Es ist keine Segmentbeweglichkeit mehr zu detektieren.)
- Das Peakmaximum wird nicht wesentlich vom Hexagehalt beeinflusst.
- Die Reaktionswärme steigt mit dem Hexagehalt.

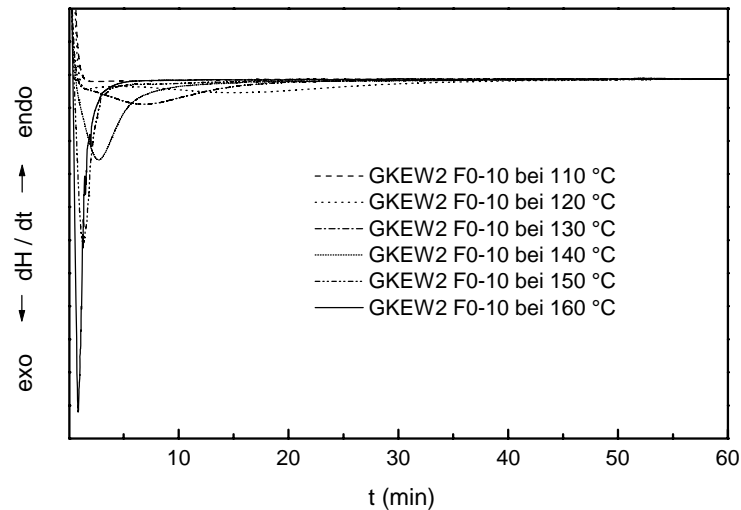
Zur Evaluierung geeigneter Vernetzungsbedingungen bezüglich Reaktionstemperatur und Reaktionszeit wurden umfangreiche Untersuchungen zur Reaktivität im Bindemittelsystem in Abhängigkeit von der Hexamenge und der Reaktionstemperatur mittels isothermer DSC durchgeführt. Zur Realisierung dieser Messungen wurde eine spezielle Probenpräparationstechnik entwickelt, die trotz der Volumenausdehnung der Probe reproduzierbare Ergebnisse ermöglichte. Die Messungen erfolgten an einem Perkin-Elmer DSC 7 nach dem Temperaturregime, das im Abschnitt 8.3 beschrieben ist.

Isotherme Reaktionskurven am Beispiel des Bindemittelsystems Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 4.8 zusammengestellt. Während bei 110 °C noch keine Reaktion abläuft, sind bei Temperaturen  $\geq 160^\circ\text{C}$  Aushärtezeiten  $< 5$  Minuten für die vollständige Aushärtung des Systems ausreichend.

Eine deutliche Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch unterschiedliche Anteile an Hexa wurde, auch bei verschiedenen isothermen Reaktionstemperaturen, nicht festgestellt.

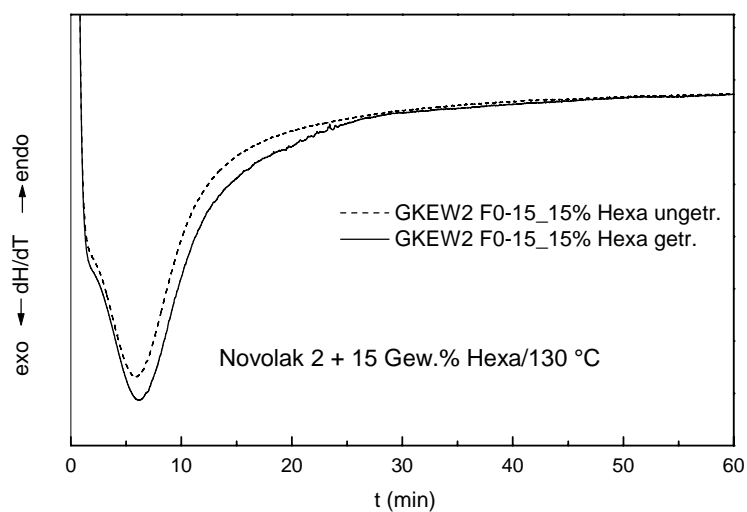
Allerdings wurden in Abhängigkeit von der Hexamenge differenzierte Schaumstrukturen erhalten. Über mikroskopische Untersuchungen am vernetzten System wurde eine besonders gleichmäßige Struktur vor allem für Hexaanteile zwischen 10 und 15 Gew.-% beobachtet. Es wird angenommen, dass unterschiedliche Schaumstrukturen für eine Applikation im Vollbaustoff in den von uns vorgesehenen dünnen Schichten keine wesentliche Rolle spielen. Für eine

Applikation in Hohlbaustoffen sind systematische Untersuchungen zu Einfluss und Rolle der Schaumstruktur auf die Verbundfestigkeit jedoch unerlässlich.



**Abb. 4.8:** Reaktivität im ungefüllten System Novolak 2 mit 10 Gew.-% Hexa in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Reaktivität vom Ausgangszustand der Komponenten haben gezeigt, dass der Einsatz ungetrockneter kommerzieller Substanzen nicht nachteilig ist. Die Unterschiede liegen im Fehlerbereich (Abb. 4.9).



**Abb.4.9:** Reaktivität in Abhängigkeit vom Ausgangszustand der Komponenten (getrocknet/ungetrocknet)



### 4.2.3 Reaktivität der gefüllten Systeme

Der Füllstoffeinsatz erfolgte mit der Maßgabe, dass die Füllstoffe eine höhere Auszugsfestigkeit und einen geringeren Schwund der Befestigungsmasse im Vergleich zum ungefüllten System bewirken und die Kompatibilität zum Baustoff verbessern sollen. Außerdem ist aus der Literatur bekannt, dass der Füllstoff als Katalysator für die Härtingsreaktion wirken kann [77-78]. Die Autoren berichten über eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Härtingsreaktion mit Zugabe von  $\text{SiO}_2$  (Quarz).

Ein modifizierter (beschichteter) Füllstoff soll über eine direkte chemische Ankopplung der Befestigungsmasse an das Substrat zusätzlich zum Form- auch den Stoffschluss bewirken. Als reaktive Gruppen wurden Epoxy- und Silangruppen ausgewählt.

Bisher wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Füllstoffe untersucht. In Abhängigkeit von der bevorzugten Methode des Energieeintrags kann es in einer späteren Bearbeitungsphase erforderlich sein, weitere Zusatzstoffe in die Masse zu integrieren und deren Einfluss auf die Verbundfestigkeit zu testen. Dazu gehören zum Beispiel mikrowellenaktive Substanzen oder Metallpartikel in Zusammenhang mit einer Aushärtung über Induktion.

**Tab. 4.1:** Füllstoffe für Härtingssysteme Novolak/Hexa

Füllstoff	Produktname	Korngröße $d_{\sim 95 \%}/d_{50 \%}$ ( $\mu\text{m}$ )	Beschichtung	Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Calcit	Mikhart 1	5,5/1,6	unbeschichtet	2,70
	Mikhart 1T	8/1,7	beschichtet	
	Iokal 15C	15/3,3	unbeschichtet	
Eisen	Eisenpulver	< 200	unbeschichtet	7,85
		300–400		
	Stahlcord	< 0,5 cm		
Quarz	Quarzmehl	250/45	unbeschichtet	2,65
	Millisil W6	120/40	unbeschichtet	
	Silbond W6 EST	120/40	Epoxyasilan	
	Silbond W6 AST	120/40	Aminosilan	
	Sikron SF 600	10/3	unbeschichtet	
	Silbond 600 EST	11/4	Epoxyasilan	
	Silbond 600 AST	11/4	Aminosilan	

Untersuchungen zur Reaktivität wurden in gefüllten Systemen unter Variation folgender Parameter durchgeführt:

- Variation des Füllstoffes (unmodifiziert, modifiziert)
- Variation der Füllstoffmenge

Aufgrund der großen Dichteunterschiede der eingesetzten Füllstoffe war es erforderlich, Proben mit gleichen Volumenanteilen zur Bestimmung des Einflusses der Füllstoffe auf die Brutto-Härtungskinetik zu präparieren und zu untersuchen.

Von einem Hersteller von definierten Quarzfüllstoffen wurde uns darüber hinaus empfohlen, Massen mit definierten Fein- oder Grobkornanreicherungen zu testen. Diese Grob- bzw. Feinkornanreicherung führt in einigen Anwendungsfällen zu einer verbesserten Verarbeitungsfähigkeit der Masse durch abgesenkte Schmelzeviskosität und soll sich ebenfalls positiv auf die Verbundfestigkeit auswirken.

Folgende Gemische wurden getestet:

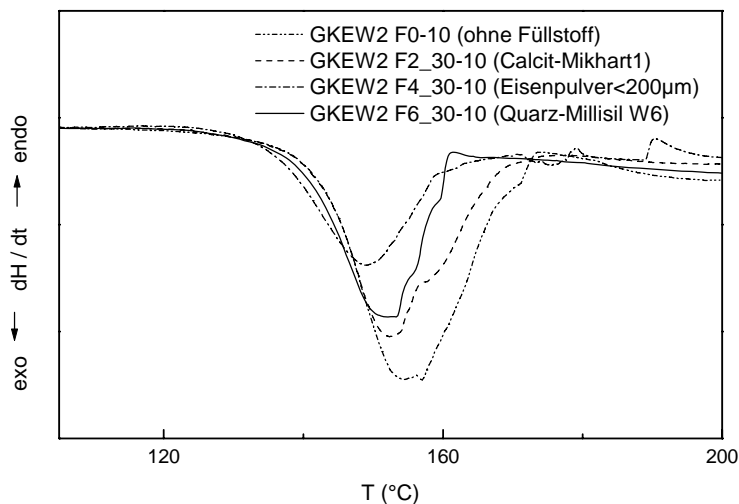
- Feinkorn-Anreicherung: Korngröße 11/4  $\mu\text{m}$   
Millisil W6 (120/40)/Sikron ST 600 (10/3)  
(95/5; 90/10; 85/15 Gew.-%)  
Silbond W6 EST (120/40)/Silbond 600 EST (11/4)  
(95/5; 90/10; 85/15 Gew.-%)  
Silbond W6 AST (120/40)/Silbond 600 AST  
(95/5; 90/10; 85/15 Gew.-%)
- Grobkorn-Anreicherung: Korngröße 250/45  $\mu\text{m}$   
Millisil W6(120/40)/Quarzmehl (250/45)  
(90/10; 85/15; 80/20; 75/25; 70/30 Gew.-%)

In Abschnitt 5.2.2 ist die Herstellung der Proben im Haake-Knetter dargestellt. Für alle Proben wurde die Reaktivität der Masse unter dynamischen und isothermen Temperaturbedingungen bestimmt (siehe DSC-Untersuchungen in Abschnitt 5.3).

#### 4.2.3.1 Variation des Füllstoffes (unmodifiziert, modifiziert)

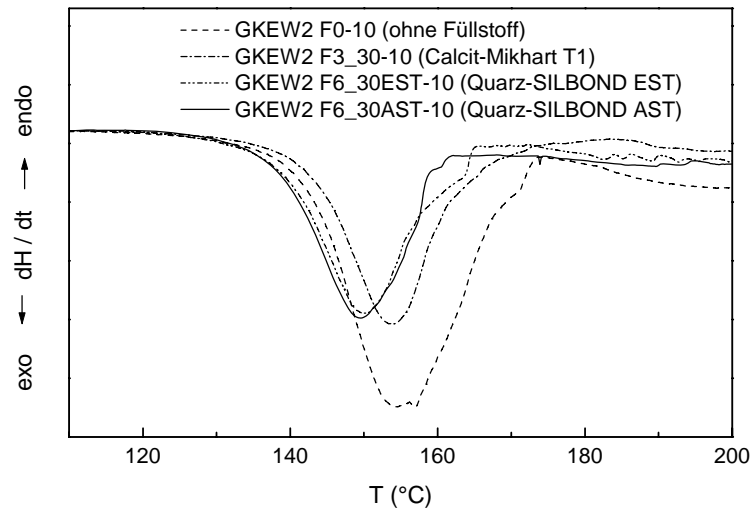
Um den Einfluss unterschiedlicher Füllstoffe auf die Reaktivität und Bruttokinetik des Bindemittelsystems zu ermitteln, wurden zahlreiche Proben im Haake-Knetter in Schmelze hergestellt und systematisch unter dynamischen und isothermen Temperaturbedingungen analysiert. Der Wärmestrom in Abb. 4.10 ist von der Art des Füllstoffes am Beispiel des Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) mit einem Anteil von 30 Gew.-% Füllstoff, bezogen auf die reaktiven Komponenten, dargestellt. Unter dynamischen Aufheizbedingungen zeigte sich, dass das Reaktionsmaximum in Gegenwart von Füllstoffen eher detektiert wird.

Der größte Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch metallische Füllstoffe (Eisenpulver) erzielt. Ausdruck dafür ist ein deutlich schmalerer Reaktionspeak im Vergleich zum ungefüllten Bindemittel.



**Abb. 4.10:** Reaktivität im Bindemittelsystem Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) in Gegenwart unbeschichteter Füllstoffe (30 Gew.-%)

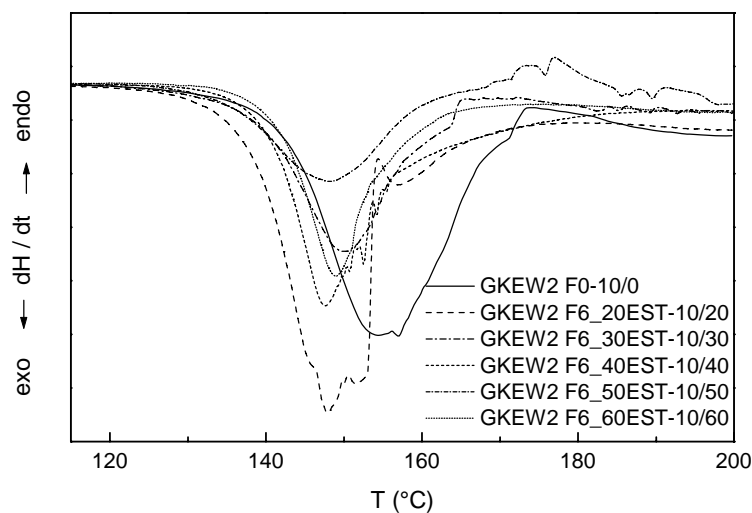
Auch die Proben mit beschichteten Füllstoffen weisen im Vergleich zum ungefüllten System eine höhere Reaktivität auf (Abb. 4.11). Relevante Reaktivitätsunterschiede zwischen Bindemittelsystemen mit unbeschichteten und beschichteten Füllstoffen wurden dagegen nicht festgestellt. Isotherme DSC-Messungen bei 140 °C bzw. 160 °C bestätigten diese Aussage im Wesentlichen.



**Abb. 4.11:** Reaktivität im Bindemittel Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) mit beschichteten Füllstoffen (30 Gew.-%) unter dynamischen Temperaturbedingungen

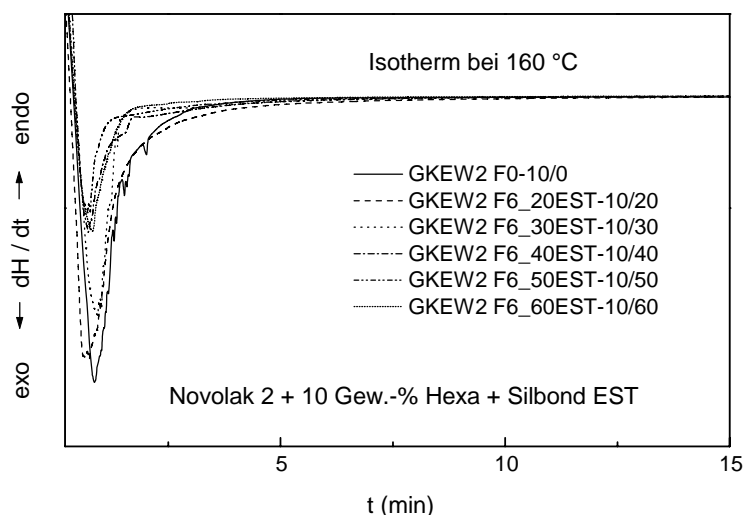
#### 4.2.3.2 Variation der Füllstoffmenge

In Zusammenhang mit der Evaluierung einer geeigneten Zusammensetzung der härtbaren Masse zur Erzielung hoher Auszugswerte und einer optimalen Verbundfestigkeit wurde die Füllstoffmenge variiert. Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses des Füllstoffanteiles auf die Bruttokinetik wurden am System Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) unter Variation des Füllstoffgehaltes an Silbond W6 EST (Silbond EST) durchgeführt (Abb.4.12).



**Abb.4.12 :** Reaktivität im Härtingssystem Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) mit unterschiedlichem Gehalt an Silbond EST

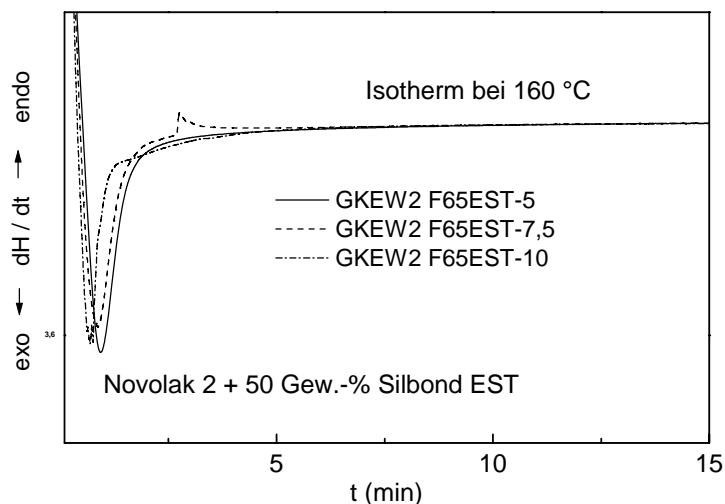
Wie aus den DSC-Kurven ersichtlich ist, wurde auch bei diesen Untersuchungen eine deutlich höhere Reaktivität im gefüllten System im Vergleich zur ungefüllten Masse gefunden. Eine relevante Abhängigkeit der Reaktivität vom Füllstoffgehalt wurde dagegen nicht festgestellt. Unter isothermen Härtungsbedingungen bei 160 °C konnten diese Aussagen im Wesentlichen bestätigt werden. Für die Probe mit 20 Gew.-% Füllstoff wurde davon abweichend festgestellt, dass das Reaktionsende in etwa mit dem Reaktionsende im ungefüllten System korreliert (Abb. 4.13). Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei DSC-Messungen das Reaktionsende schwer bestimmbar ist, weil die Änderungen gering sind und außerdem meist eine Drift in der Basislinie dazu kommt.



**Abb.4.13 :** Reaktivität im Härtingssystem Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) unter Variation des Füllstoffgehaltes an Silbond EST

#### 4.2.3.3 Variation des Hexagehaltes

Untersuchungen zum Einfluss der Hexamenge auf die Reaktivität der härtbaren Masse haben gezeigt, dass sich der Hexagehalt nicht wesentlich auf das Reaktionsverhalten auswirkt (Abb. 4.14). Die geringfügige Beschleunigung der Reaktion mit zunehmendem Hexaanteil, die durch Abnahme des Wertes für das Reaktionsmaximum ( $t_{\max}$ ) widerspiegelt wird, sollte im Wesentlichen auf eine niedrigere Viskosität der Schmelze bei höherem Hexaanteil zurückzuführen sein.



**Abb. 4.14:** Wärmestrom im gefüllten Reaktionssystem in Abhängigkeit vom Hexagehalt

#### 4.2.4 Leitfähigkeitsmessungen zur Ermittlung der Reaktivität

Parallel zu dynamischen und isothermen DSC-Untersuchungen zur Ermittlung der Bruttokinetik der Vernetzungsreaktion wurden Leitfähigkeitsuntersuchungen zur sicheren Detektion des Endpunktes der Reaktion durchgeführt. Die Ermittlung des Endpunktes der Reaktion spielt in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle, da man zur Erreichung einer hohen Verbundfestigkeit sicherstellen muss, dass die Vernetzungsreaktion abgeschlossen ist. Wie weiter oben schon erwähnt wurde, ermöglichen DSC-Untersuchungen sichere Aussagen zur Reaktivität im Anfangsbereich der Reaktion. Mit Reaktionsfortschritt nimmt die Zahl der noch vorhandenen reaktiven Gruppen drastisch ab, während die Viskosität der Schmelze stark ansteigt. Damit wird die Reaktion zunehmend diffusionskontrolliert. Deshalb ist es erforderlich, den Endpunkt der Reaktion über eine andere Analysenmethode zu bestimmen. Als geeignete Methode zur Verfolgung des Aushärtungsverlaufs in Duromeren ist die Ermittlung des Leitwertes bekannt, die auf der Ermittlung der Mobilität des Materials beruht. Die Leitwerte der Proben wurden mit einem Messgerät Gelnorm-DE der Fa. Gelinstrumente AG (Schweiz) bestimmt. Das Gerät ermittelt dabei den elektrischen Leitwert der Probe, der sich aus der Kapazität und dem Widerstand der Harzprobe zusammensetzt. Da die härtbare Masse nach der Homogenisierung im Knetter bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt, war zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse die Entwicklung einer neuen Präparationsmethode zur Proben-

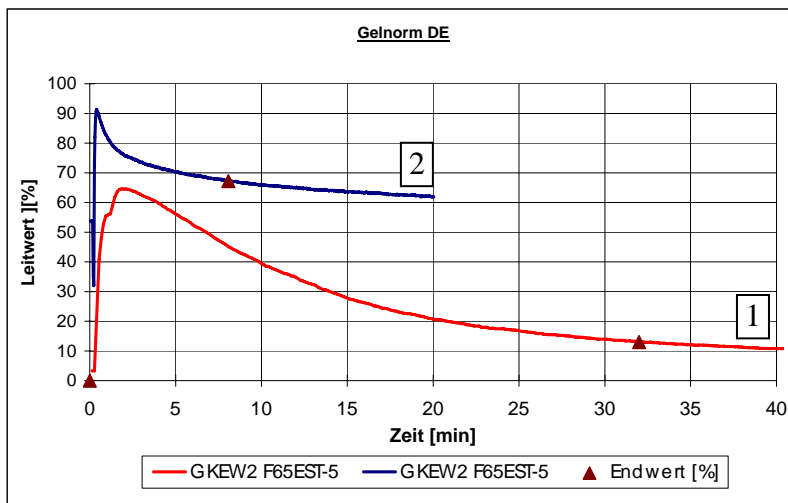
vorbereitung erforderlich. Zur Auswertung der Ergebnisse wurde am IPF außerdem eine geeignete Analysensoftware entwickelt. Die Probenpräparation und die Applikation auf dem Messsensor ist im Abschnitt 5.2.3 im Detail beschrieben.

Die relativen Leitwerte der Proben wurden sowohl in ungefüllten als auch in gefüllten Massen bei zwei verschiedenen Temperaturen (160 und 220 °C) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit verfolgt. Als Endpunkt der Reaktion wurde der Wert ermittelt, bei dem der Kurvenverlauf in die Linearität übergeht. Eine völlige Konstanz der relativen Leitwerte am Endpunkt der Reaktion wurde in keinem Fall beobachtet.

In Abb. 4.15 ist der Kurvenverlauf der relativen Leitwerte für die Probe GKEW2 F6\_50EST-5 während der Vernetzungsreaktion bei 160 und 220 °C exemplarisch dargestellt. Der Endpunkt der Vernetzungsreaktion der härtenden Masse wurde bei 160 °C nach 32 Minuten bestimmt. Mit steigender Temperatur erhöht sich entsprechend den kinetischen Gesetzen die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass der Endpunkt der Reaktion bei 220 °C schon nach ca. 8 Minuten erreicht ist.

Der unterschiedlich starke Intensitätsabfall in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ist auf die Wahl unterschiedlicher Empfindlichkeitsstufen des Messsystems zurückzuführen.

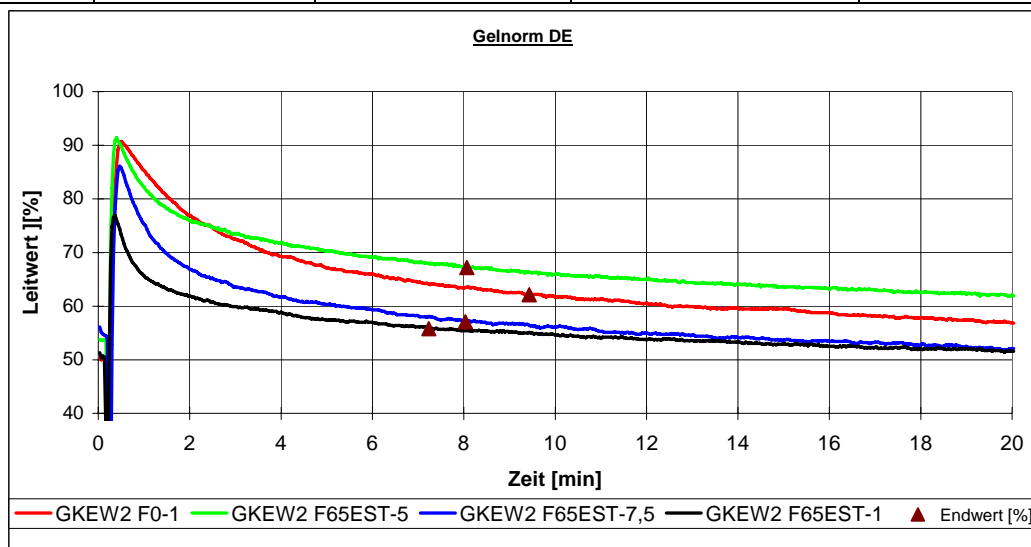
Datei-Name	GKEW2 F6_50EST-5 (1)	GKEW2 F6_50EST-5 (2)
Mischverhältnis	50 % Silbond EST/5 % Hexa	
Temperatur	160 °C	220 °C
Endzeit [min]	32	8



**Abb. 4.15:** Relativer Leitwert der Probe GKEW2 F6\_50EST-5 bei 160 und 220 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

In Abb. 4.16 sind die Kurven für den Härtingsverlauf in Abhängigkeit vom Hexagehalt im ungefüllten und gefüllten System bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C miteinander verglichen. Während in der gefüllten Masse (Silbond EST - epoxyfunktionalisiertes Quarz) in Abhängigkeit vom Hexagehalt zwischen 5 und 7,5 Gew.-% keine Unterschiede festgestellt wurden, ermöglichte eine Hexamenge von 10 Gew.-% eine Verkürzung der Reaktionszeit um ca. 1 Minute. Das ungefüllte System ist im Vergleich zum gefüllten System um ca. 2 Minuten langsamer.

Datei-Name	GKEW2 F0-1	GKEW2 F65EST-5	GKEW2 F65EST-7,5	GKEW2 F65EST-1
Mischverhältnis	90 % Novlak 2 10 % Hexa	50 % Silbond EST 5 % Hexa	50 % Silbond EST 7,5 % Hexa	50 % Silbond EST 10 % Hexa
Temperatur	220°C			
Endzeit [min]	9	8	8	7



**Abb. 4.16:** Relativer Leitwert in Abhängigkeit von Hexagehalt im gefüllten System und Vergleich zum ungefüllten System

In Tabelle 4.2 sind Ergebnisse der Auswertung isothermer DSC-Messungen den Ergebnissen aus den Leitfähigkeitsuntersuchungen bei 160 °C gegenübergestellt. Bei den DSC-Untersuchungen wurde neben den über ein Analysenprogramm automatisch ermittelten Werten für  $t_{\max}$  bzw.  $t_{\text{Endset}}$  als manuell bestimmter Wert noch ein  $t_{\text{End}}$  ermittelt. Der Wert  $t_{\text{End}}$  ist dabei der Zeitpunkt, an dem die Messkurve in einen linearen Verlauf übergeht.



**Tab. 4.2:** Vergleich der Ergebnisse zur Reaktivität in der Masse Novolak 2/Hexa (90/10) mit 50 Gew.-% Silbond EST bezüglich Endpunktbestimmung

Füllstoffgehalt -Hexagehalt (Gew.-%)	DSC/Isotherm 160 °C			Leitwerte 160 °C
	t <sub>max</sub> (min)	t <sub>Endset</sub> (min)	t <sub>End</sub> (min)	t <sub>End</sub> (min)
GKEW2 F6_50EST-5 <sup>#</sup>	0,9	1,6	24	32
GKEW2 F6_50EST-7,5 <sup>#</sup>	0,9	1,5	18	25
GKEW2 F6_50EST-10*	0,7	1,1	15	27

\*Probe gemahlen

<sup>#</sup>Probe gemörsert

Wie schon erläutert, besteht zwischen den Werten für t<sub>Endset</sub>/DSC und t<sub>End</sub>/Leitwert ein dramatischer Unterschied, der auf der Ermittlung unterschiedlicher physikalischer Größen (Reaktionswärme/DSC bzw. Mobilität, Schmelzeviskosität/Leitwertermittlung) beruht, die nicht miteinander korrelieren. Der in den DSC-Kurven neu eingeführte und manuell bestimmte Wert t<sub>End</sub> liegt dagegen deutlich näher an den über Leitfähigkeitsuntersuchungen ermittelten Werten.

Sowohl die Ergebnisse der isothermen DSC-Messungen als auch die Ergebnisse der Ermittlung der relativen Leitfähigkeit zeigen jedoch tendenziell das gleiche Verhalten.

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse beider Analysenmethoden im System Novolak 2/Hexa (90/10) in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt zusammengestellt. Hier wurde weder über DSC-Messungen noch über die Bestimmung des Leitwertes eine einheitliche Tendenz festgestellt.

**Tab. 4.3:** Zusammenstellung der Ergebnisse zur Reaktivität im Härtungssystem Novolak 2/Hexa (90/10) unter Variation des Gehaltes an Silbond EST

Probe/Füllstoffgehalt (Gew.-%)	DSC/Isotherm 160°C			Leitwert 160°C
	t <sub>max</sub> (min)	t <sub>Endset</sub> (min)	t <sub>End</sub> (min)	t <sub>End</sub> (min)
GKEW2 F0-10 <sup>#</sup> /0	0,9	3	11,3 <sup>~</sup>	45
GKEW2 F6_20EST-10*/20	0,7	1,6	13	28
GKEW2 F6_30EST-10 <sup>#</sup> /30	0,9	2	11,5	18
GKEW2 F6_40EST-10*/40	0,7	1,5	16	19
GKEW2 F6_50EST-10*/50	0,7	1,4	16	27
GKEW2 F6_60EST-10*/60	0,8	1,4	12	23

<sup>#</sup>Probe gemörsert, \*Probe gemahlen, <sup>~</sup>Auswertelimit

Bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C läuft die Reaktion dann im Vergleich zu 160 °C deutlich schneller ab, sodass eine Diskussion von Tendenzen entsprechend den Tabellen 4.2 und 4.3 nicht mehr sinnvoll war, da die ermittelten Unterschiede vielfach im Fehlerbereich der Methode lagen. Aus den Reaktivitätsuntersuchungen auf Basis von DSC- und Leitwertmessungen lässt sich dennoch ableiten, dass Reaktionstemperaturen zwischen 250 und 300 °C eine vollständige Aushärtung der Masse in einem Zeitfenster  $< 5$  Minuten sicherstellen sollten. Applikationsversuche unter diesen Aushärtebedingungen sind Gegenstand der weiteren Ausführungen.

### **4.3 Applikationsversuche zur Ermittlung der Verbundfestigkeit**

Über Reaktivitätsuntersuchungen wurde ermittelt, dass ein homogen vorgemischtes, reaktives Bindemittelsystem auf Basis von Phenolharz und Hexa geeignet ist, bei entsprechenden Temperaturen in einem Zeitraum  $< 5$  Minuten auszuhärten. Entscheidendes Kriterium für die Eignung des Bindemittelsystems als reaktive Befestigungsmasse ist die Verbundfestigkeit der ausgehärteten Masse nach einer Applikation im Bohrloch. Maß für die Verbundfestigkeit solcher Befestigungssysteme ist die maximale Auszugskraft, die vor der Zerstörung des Verbundes realisiert wird. Voraussetzung für die Akzeptanz eines neuen chemischen Befestigungssystems ist, dass mit der neuen Masse vergleichbare Auszugswerte erhalten werden können.

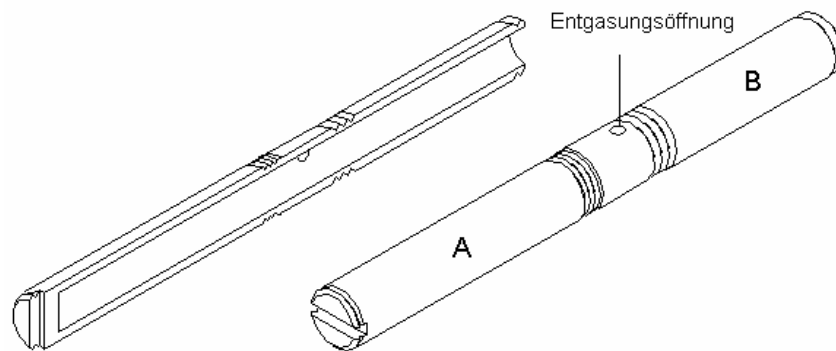
Zur Ermittlung der Verbundfestigkeit wurden Applikationsversuche im Labormaßstab nach zwei verschiedenen Varianten durchgeführt:

- Applikation von Hohllankern mittels Heizpatrone
- Applikation von Vollankern nach Vorerwärmung im Trockenschrank

#### **4.3.1 Applikationsversuche von Hohllankern mittels Heizpatrone**

Das Hauptproblem, das in Zusammenhang mit der Applikation der reaktiven Masse zu lösen war, stellte die Einbringung der zur Aushärtung erforderlichen Energie dar. Da die Aushärtung von Befestigungsmassen durch Temperaturerhöhung der chemisch härtbaren Masse eine völlig neue Applikationsmethode darstellt, waren für Applikationsversuche keine kommerziellen Geräte verfügbar. Im Rahmen des Projektes wurde von Seiten IPF und KEW unter-

schiedliches, mehr oder weniger geeignetes Equipment für die Beschichtung und Applikation dieser Massen entwickelt, gebaut und getestet. Die Aushärtung der Proben im Labormaßstab wurde zunächst über die Positionierung von Heizpatronen realisiert. Voraussetzung dafür waren unter Laborbedingungen definiert beschichtete Hohlbolzen und deren Applikation. In Abb. 4.17 sind die dafür am IPF entwickelten und hergestellten Hohlbolzen aufgezeigt. Die härtende Masse wurde mit dem ebenfalls am IPF entwickelten und gebauten Werkzeug aus der Schmelze auf den Anker aufgebracht (Abb. 4.18).



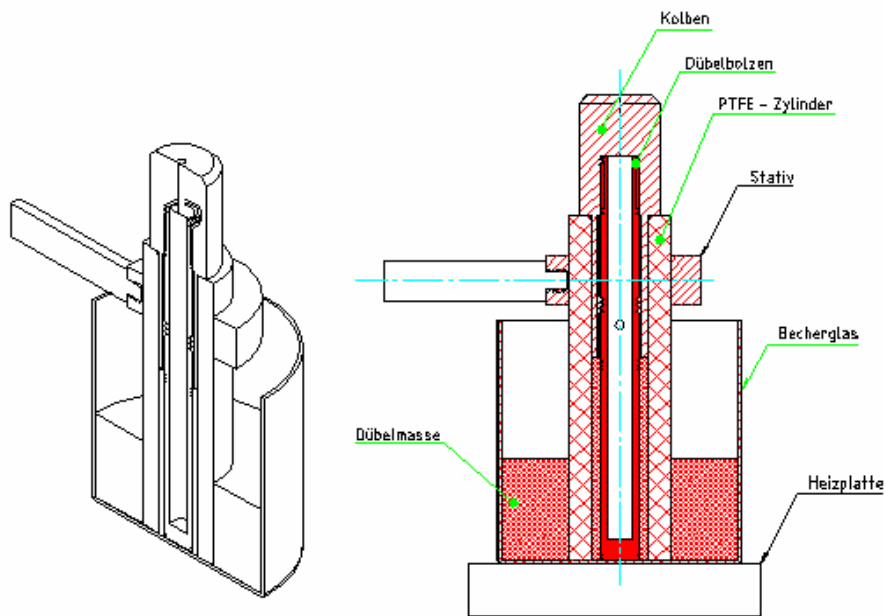
#### Zugbolzen mit beidseitigem Gewinde

(3D-Ansichten, links Schnittdarstellung)

A Raugewinde für Polymermasse-Ummantelung

B Normalgewinde für Bauteilbefestigung

**Abb. 4.17:** Ankerhohlbolzen mit Gewinde M10 zur Applikation im Labormaßstab



Vorrichtung zur Ummantelung eines Zugbolzens  
mit Polymermasse (2D- und ISO-Schnitt)

**Abb. 4.18:** Vorrichtung zur Beschichtung von Bolzen mit chemisch härtender Masse zur Laborapplikation

#### 4.3.1.1 Beschichtung eines Hohlankers

Die Vorschrift der Beschichtung des Ankers ist im Abschnitt 5.2.4 angegeben. Ein Beispiel für einen beschichteten Hohlanker ist in Abb. 4.19 gezeigt. Am Schnittbild ist ersichtlich, dass eine gleichmäßige Beschichtung um den Führungsbolzen nicht immer realisierbar war.

In späteren Versuchen zeigte sich, dass auf diese Weise nur eine Beschichtung der Bolzen mit wenig- oder ungefüllten Massen möglich ist. Für hochgefüllte Massen wurde eine andere Applikationsmethode verwendet, die später noch beschrieben wird.



**Abb. 4.19:** Hohlanker mit Beschichtung aus Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%)

#### 4.3.1.2 Applikation eines Hohlankers

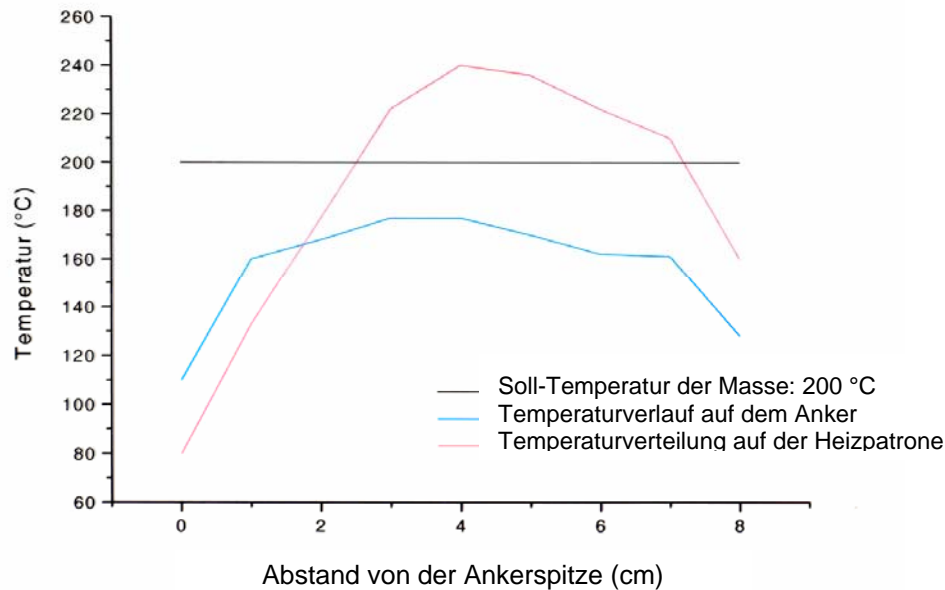
Zur Applikation des Ankers wurde in Betonsteine der Güte B 25 KR ein 5 cm langes Loch mit einem 12-er bzw. 14-er Bohrer eingebracht. Nach der Reinigung des Bohrlochs von lose anhaftendem Bohrstaub durch Ausblasen mit Druckluft erfolgte eine Feinreinigung mit Messing-Rundbürsten (10x links drehend, 10 x rechts drehend) und abschließendem Ausblasen. Danach wurde der beschichtete Anker bis zu einer Eindringtiefe von 5 cm eingebracht. Bei beschichteten Ankern mit 14 mm Durchmesser erfolgte zuvor das Abdrehen einer 0,5 mm starken Schicht der Masse. Anschließend wurde eine Heizpatrone in den Hohlanker eingeführt und definiert aufgeheizt. Die Steuerung wurde über ein entwickeltes Heiz- und Regelungsgerät realisiert. Nach dem Erkalten der Masse erfolgte die Prüfung der Auszugsfestigkeit.

In Tabelle 4.4 sind die ermittelten maximalen Auszugskräfte applizierter Hohlanker in Betonsteinen für Massen bestehend aus Novolak 2 mit 10 Gew.-% Hexa ohne Füllstoff, unter verschiedenen Härtingsbedingungen zusammengefasst. Bei allen Versuchen wurde festgestellt, dass sich die Masse im oberen Bohrlochteil stark verfärbt. Bei Temperaturen von 350 °C wird direkt am Anker sogar Schwarzfärbung festgestellt, die mit einem Polymerabbau einhergeht. Andererseits wurde festgestellt, dass die reaktive Masse im unteren Bohrlochdrittel überhaupt nicht aufgeschmolzen ist. Damit beziehen sich die ermittelten Festigkeitswerte eigentlich nur auf eine effektive Eindringtiefe von ca. 3,3 cm, und sie sind nicht mit den Werten kommerzieller Systeme für eine Eindringtiefe von 5 cm vergleichbar. Allerdings sind die ermittelten Werte trotzdem sehr niedrig.

**Tab. 4.4:** Auszugsversuche applizierter Hohllanker M10 bzw. M12 aus Betonstein für ungefüllte Massen Novolak 2 mit 10 Gew.-% Hexa

Ver-such	Bohrloch Ø (mm)	Beschichtung (g)	T(°C)/ t (min)	Zustand des Ankers nach dem Auszug	Auszug (kN)
1/1	14	3,46	350/15	Oben Ver crackung, im unteren Drittel und an der AO nicht aufgeschmolzen	1
1/2	14	3,67	350/5	Oben Ver crackung, im unteren Drittel nicht aufgeschmolzen	3,7
1/5	14	4,40	350/11	Oben Ver crackung, im unteren Drittel nicht aufgeschmolzen	3,8
1/6	14	3,85	250/10	Oben Ver crackung, im unteren Drittel nicht aufgeschmolzen	2,9
7/1	12	3,71	250/5	Oben dunkelbraun, im unteren Drittel nicht aufgeschmolzen	2,7
7/2	12	3,63	250/5	Oben dunkelbraun, im unteren Drittel nicht aufgeschmolzen	4,9
2/1	12	3,68	300/5	Anker beim Auszug abgerissen	6,1
7/3	12	2,24	300/5	Oben Ver crackung, im unteren Drittel nicht aufgeschmolzen	4,3
7/4	12	1,76	300/5	-	5,3
7/5	12	1,47	300/5	Oben dunkelbraun, im unteren Drittel nicht aufgeschmolzen	5,1

Zur Klärung der Frage warum die Masse am Bohrlochzwickel nicht aushärtet, wurde die Temperaturverteilung auf der Oberfläche der Heizpatrone bzw. eines erwärmten Ankers (AO) gemessen. Aus Abb. 9.20 wird ersichtlich, dass die geforderte Soll-Temperatur erst in einem Abstand von ca. 2,5 cm oberhalb der Spitze auf der Heizpatrone erreicht ist, während die Temperatur 5 cm über der Spitze um ca. 40 K überschwingt. Dagegen wird die Soll-Temperatur auf der Oberfläche des Ankers minimal um 30 K unterschritten. An der Spitze werden nur noch Temperaturen von 110 °C erreicht. Da über DSC-Untersuchungen festgestellt wurde, dass das Bindemittel bei 110 °C nur eine äußerst geringe Reaktivität aufweist, lässt sich erklären, warum an der Spitze des Bolzens keine Vernetzung des Befestigungssystems festgestellt wird. Auch der Einsatz segmentweise geregelter Heizpatronen führte nicht zu einer befriedigenden Lösung dieses Problems. Die Applikation in Hohllankern wurde jedoch auch aus einem anderen Grund zunächst nicht weiter verfolgt. Berechnungen der Festigkeitswerte der Ankerbolzen ergaben für den 12 mm Hohllanker auf Grund der geringen Wandstärke nur eine maximale Auszugsfestigkeit von 8 kN. Damit ist spätestens oberhalb dieses Wertes mit dem Versagen des Ankermaterials zu rechnen, das sich in einem Ankerabriss äußert. Aus diesem Grund wurden für weitere Untersuchungen zur Auszugsfestigkeit der vernetzten Masse Vollanker eingesetzt.



**Abb. 9.20:** Temperaturverlauf auf der Oberfläche der Heizpatrone bzw. des Ankers bei einer Soll-Temperatur von 200 °C (Spitze entspricht 0 cm)

### 4.3.2 Applikation von Vollankern

#### 4.3.2.1 Verbundfestigkeit kommerzieller chemischer Befestigungen

Zur Abschätzung der prinzipiellen Eignung des neuen Befestigungssystems war es erforderlich, Auszugseigenschaften eines kommerziellen Systems nach Applikation unter vergleichbaren Bedingungen zu bestimmen. Für diese Versuche wurde ein Verbundmörtel VM 150 aus dem Lieferprogramm von KEW verwendet. Es handelt sich dabei um eine pastöse Masse, die über eine Misch-Kartusche appliziert wird. Die Verbundfestigkeit wurde nach der vom Hersteller der chemischen Befestigungsmasse angegebenen minimalen Aushärtungszeit bzw. zur Ermittlung der maximalen Verbundfestigkeit nach 2–6 Tagen nach der Applikation ermittelt. Die Ergebnisse der Auszugsversuche in Abhängigkeit von der Größe des Vollankers und der Eindringtiefe ( $h_{ef}$ ) sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Für 10-er Vollanker (M10) wurden bei  $h_{ef} = 100$  mm nach Erreichen der maximalen Verbundfestigkeit Auszugskräfte zwischen 35 und maximal 53 kN erhalten, wobei der minimale Wert als Ausreißer angesehen wird. Im Vergleich dazu wurden nach einer minimalen Aushärtungszeit von 45 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) nur Werte zwischen 29 und 36 kN gemessen. Es wurde gezeigt, dass die

Endverbundfestigkeit und damit die vollständige Aushärtung im kommerziellen System erst nach Stunden bzw. Tagen realisiert wird.

**Tab. 4.5:** Ergebnisse der Auszugsversuche applizierter Vollanker aus Betonstein für das kommerzielle Kartuschensystem Verbundmörtel VM 150 (KEW)

Vollanker $\varnothing$ (mm)/ $h_{ef}$ (mm)	Härtungs- bedingungen T (°C)/Zeit	Zustand des Ankers nach dem Auszug	Auszug (kN)
10/50	RT/> 2 Tage	Betonstein zersprengt	28
10/50	RT/> 2 Tage		11
10/50	RT/> 2 Tage	Beton-Kegel-Ausbruch	21
10/50	RT/> 2 Tage		22
11/100	RT/45 min	sternförmiges Bruchbild	29
11/100	RT/45 min		36
11/100	RT/5 Tage		48
11/100	RT/5 Tage		<b>53</b>
11/100	RT/6 Tage		50
11/100	RT/6 Tage		47
11/100	RT/6 Tage		35
11/100	RT/6 Tage		48

#### 4.3.2.2 Evaluierung der Verbundfestigkeit der neuen Befestigungsmasse

##### 4.3.2.2.1 Einfluss der Schichtdicke der Befestigungsmasse

Im Abschnitt 5.2.5 ist die Beschreibung der Applikation von Vollankerstangen im Detail beschrieben. Die Auszugsversuche wurden nach Abkühlen der Befestigungsmasse durchgeführt. Der Nachteil einer solchen Applikation ist, dass auf diese Weise weder eine definierte Reaktionszeit noch eine definierte Reaktionstemperatur in der Masse realisierbar wird. Zur Evaluierung der prinzipiellen Eignung der neuen Befestigungsmasse bezüglich Auszugseigenschaften und Verbundfestigkeit im Labormaßstab ist diese Vorgehensweise jedoch generell geeignet. Erste Untersuchungen zur Verbundfestigkeit wurden am reaktiven Bindemittelsystem Novolak 2 mit 10 Gew.-% Hexa bei einer Oberflächentemperatur auf dem Anker von 220 °C, einer  $h_{ef} = 50$  mm und einer Applikation mittels Akkuschrauber (Typ Bosch GSR 12 VE-2 Professional) durchgeführt. Die Prüfung der Auszugsfestigkeit erfolgte in der Regel 1 Tag nach der Applikation der Anker. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.6 dargestellt.



**Tab. 4.6:** Vergleich der Auszugswerte für chemisch härtende Massen in Abhängigkeit vom Füllstoff und Füllstoffgehalt bei einer Härtungstemperatur ( $T_{\text{Härt}}$ ) von 220 °C und  $h_{\text{ef}} = 50$  mm

Probe	Füllstoff/Hexa (Gew.-%)	Vollanker Ø (mm)	Auszug (kN)
GKEW2 F0-10	0/10	10	3,6
			11,8
GKEW2 F6_30-10	30 Millisil/10	10	10,5
			12,8
GKEW2 F6_30EST-10	30 Silbond EST/10	10	6,3
			12,8
GKEW2 F6_30AST-10	30 Silbond AST/10	10	11,1
GKEW2 F6_40EST-10	40 Silbond EST/10	10	11,4
			13,6
GKEW2 F6_50-10	50 Millisil/10	10	4,5
		<b>11</b>	16,4
		<b>11</b>	20,1
GKEW2 F6_50EST-10	50 Silbond EST/10	10	7,5
		10	9,2
		<b>11</b>	19,5
		<b>11</b>	19,6
GKEW2 F6_50-5	50 Millisil/5	10	8,5
			13,3
			19,5
GKEW2 F6_50EST-5	50 Silbond EST/5	10	6,5
			13,6

Da über DSC-Untersuchungen zur Reaktivität nachgewiesen wurde, dass bei Temperaturen von  $< 110$  °C keine Vernetzungsreaktionen ablaufen, kann aber davon ausgegangen werden, dass diese Werte direkt nach Abkühlen der Masse im Bohrloch (ca. 5 Minuten) realisiert werden. Der Bohrlochdurchmesser betrug in allen Fällen 12 mm. Es zeigte sich, dass ein mit einem Vollanker M11 (Vollanker M12, abgedreht auf Ø11 mm) realisierter Verbund wesentlich höhere maximale Auszugswerte ermöglichte im Vergleich zum Anker M10. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass zur Befestigung in Vollbaustoffen eine dünnere organische Schicht im Verbund Anker/vernetzte Masse/Bohrlochwand von Vorteil ist.

Der zum Teil festgestellte breite Streubereich der Werte ist einerseits auf Unzulänglichkeiten der Applikationsmethode, aber in vielen Fällen auch auf die inhomogene Güte der Betonprüfkörper zurückzuführen.

In Abb. 4.21 ist ein typischer kegelförmiger Ankerauszug und ein sternförmiges Bruchbild des Prüfkörpers gezeigt. Eine Verbesserung letzterer Problematik wurde durch den Bau eines

Winkelrahmens zur Realisierung der Auszugsversuche erreicht, ohne das Problem vollständig zu lösen.



**Abb. 4.21:** Bruchbild eines applizierten Vollankers M11 für die Probe GKEW2 F65-5 ( $T_{\text{Härt.}} = 220\text{ °C}$  und  $h_{\text{ef}} = 50\text{mm}$ ) mit einem Auszugswert von 19,5 kN

Für die weitere Entwicklung des Befestigungssystems ist zu entscheiden, ob die eingesetzte Betongüte, die der Güte für die Zertifizierung solcher chemischen Befestigungen entspricht, auch für höhere Lasten ausreichend ist.

Außerdem sind nachfolgend Untersuchungen erforderlich, wie sich Feuchtegehalt, Temperaturschwankungen etc. auf die Stabilität des Betons und die Auszugskraft auswirken. Besonders bei höheren Lasten wird außerdem ein Ankerabriss in Folge ungleichmäßiger Stahlqualität beobachtet, sodass die ermittelten Auszugswerte in vielen Fällen nicht der maximalen Verbundfestigkeit entsprechen. Für Proben mit einem Füllstoffgehalt von 50 Gew.-% wurden generell die höchsten (maximalen) Auszugskräfte ermittelt. Ein Unterschied zwischen beschichteten (Silbond EST, Silbond AST) und unbeschichteten Quarzfüllstoffen (Millisil) wurde bisher nicht beobachtet. Da über die Beschichtung jedoch eine chemische Kopplung zum mineralischen Substrat des Bohrloches realisiert werden soll, war erwartet worden, dass durch Einsatz beschichteter Füllstoffe, insbesondere bei höheren Füllstoffgehalten, auch höhere Auszugskräfte resultieren. Erst nach Entwicklung einer definierten Applikationsmethode wird es möglich, diese Fragestellung zu klären.

Ein Vergleich der maximalen Auszugswerte des neuen Befestigungssystems mit den in kommerziellen Systemen erreichten Werten (s. Tabelle 4.5, Zeile 1–4) hat jedoch schon gezeigt, dass mit der neuen Befestigungsmasse in kürzerer Reaktionszeit ähnliche Auszugswerte wie im kommerziellen System erreichbar sind.

#### 4.3.2.2.2 Variation der Härtungstemperatur zur Ermittlung der maximalen Auszugskräfte

Da die Reaktivität des Bindemittelsystems mit steigender Temperatur höher wird, wurden zum Vergleich Applikationsversuche mit auf 250 °C temperierten Ankern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass bei 250 °C deutlich höhere Auszugskräfte mit einem maximalen Wert von 39 kN gemessen wurden.

**Tab. 4.7:** Ergebnisse der Auszugsversuche unter Variation der  $T_{\text{Härt}}$  für Vollanker M11, Bohrloch M12 und  $h_{\text{ef}} = 100$  mm, Applikationsmittel: Akkuschauber

Probe	Füllstoff/Hexa (Gew.-%)	$T_{\text{Härt}}$ (°C)	Auszug (kN)
GKEW2 F0-10	0/10	250	8,4
			15,5
			17,3
GKEW2 F6_40EST-10	40 Silbond EST/10	250	18,9
			29,1
			31,8
GKEW2 F6_50-10	50 Millisil/10	220	7,8
			14,2
			20,8
			22,9
GKEW2 F6_50EST-10	50 Silbond EST/10	220	11,3
			19,9
			<b>24,9</b>
		250	30,8
			33,3
			34,2
			<b>38,9</b>

#### 4.3.2.2.3 Reduzierung des Hexagehaltes auf 5 Gew.-%

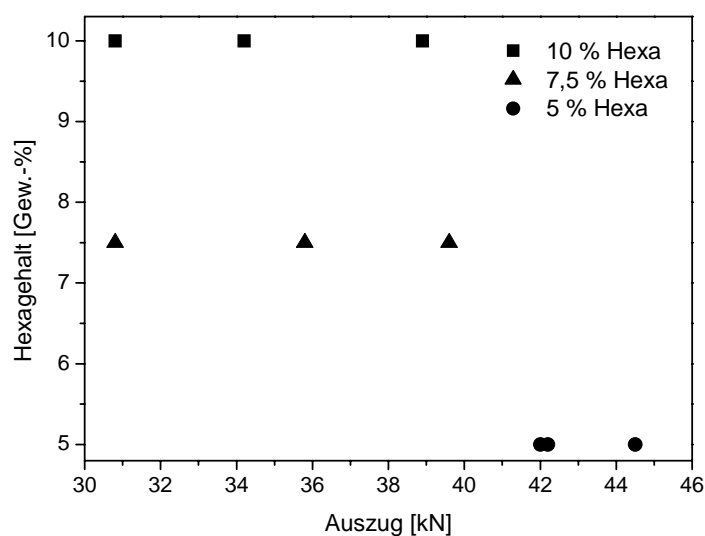
Die Phenolharze zeigen ein sprödes Verhalten und eine niedrige Zähigkeit im Vergleich zu anderen Reaktionsharzen. Aus der Literatur sind verschiedene Methoden zur Erhöhung der Zähigkeit des Phenolharzes bekannt [63]:

- Reduzierung des Härteranteiles (Hexagehalt)
- Modifizierung mit trockenen Ölen

- Verwendung von additiven Weichmachern (z.B. Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR), Naturkautschuk)
- Zugabe von Füllstoffen

Um zu untersuchen, welchen Einfluss eine Reduzierung des Hexagehaltes auf die Verbundfestigkeit hat, wurden Proben mit 5 Gew.-% Hexa vorbereitet.

In Abb. 4.22 sind die Auszugsversuche für die reaktive Masse aus Novolak 2/Hexa (90/10) mit 50 Gew.-% Silbond EST bei unterschiedlichen Hexagehalten verglichen.



**Abb. 4.22:** Einfluss des Hexagehaltes auf die Auszugskraft des mit 50 Gew.-% Silbond EST gefüllten reaktiven Bindemittels auf Basis von Novolak 2 für Vollanker M11, Bohrloch M12  $h_{ef} = 100$  mm und  $T_{Härt} = 250^{\circ}\text{C}$ , Applikationsmittel: Akkuschauber

Wie mit Abnahme der Hexamenge zu erwarten war, wird ein Anstieg der Auszugskraft verzeichnet. Möglicherweise wird durch die geringere Volumenzunahme in Folge der Abspaltung von Ammoniak der Stoff- und Formschluss auf einer größeren Fläche realisiert im Vergleich zu Systemen mit höheren Hexaanteilen. Außerdem ist anzunehmen, dass eine geringere Dichte des Netzwerkes die Zähigkeit des Befestigungssystems verbessert.

#### 4.3.2.2.4 Einfluss der Härtungstemperatur auf das System Novolak 2/Hexa/Silbond EST

Anschließend wurden systematische Untersuchungen zum Einfluss der Härtungstemperatur auf die Verbundfestigkeit an Probe Novolak 2/Hexa (95/5) mit 50 Gew.-% Füllstoff Silbond EST durchgeführt. Die maximalen Auszugswerte sind in Tabelle 4.8 eingegeben.

Probe	T <sub>Härt</sub> (°C)	Auszug (kN)
GKEW2 F6_50EST-5	220	38,1
	250	<b>44,5</b>
	300	15,9

**Tab. 4.8:** Einfluss der Temperatur auf die Verbundfestigkeit der Probe Novolak 2/Hexa (90/5) mit 50 Gew.-% Silbond EST (Pulver, Vollanker M11/Bohrloch M12/h<sub>ef</sub> = 100 mm, Applikationsmittel: Akkuschrauber)

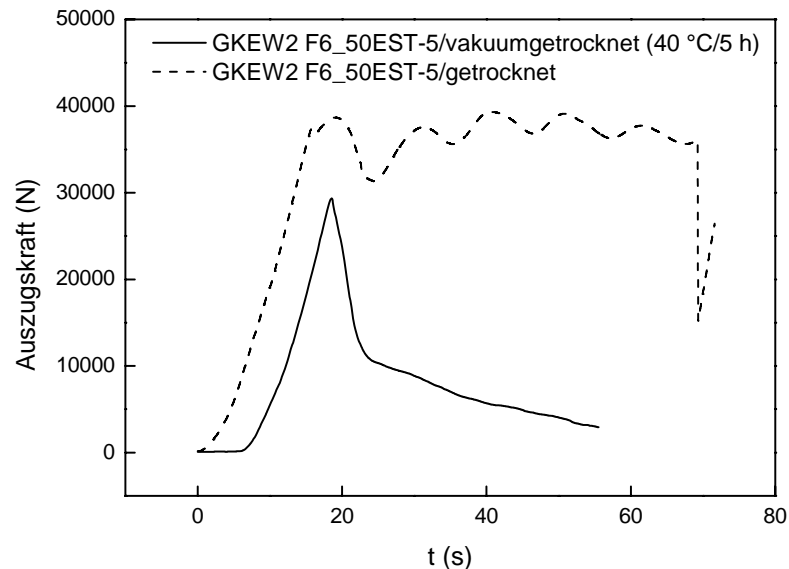
Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Bei 250 °C werden die höchsten Auszugswerte erzielt. Eine Temperatur des Vollankers von ca. 300 °C führt zu einem starken Absinken der Auszugskraft. Ursache dafür können erste Zersetzungserscheinungen sein.
- Eine Absenkung des Hexagehaltes im reaktiven Bindemittel auf 5 Gew.-% führt zu einer weiteren Erhöhung der Auszugswerte und einem maximalen Wert von 44,5 kN.

Im Rahmen der Arbeit wurde festgestellt, dass zwischen der angezeigten (Luft-Temperatur) und der Temperatur am Ofenboden (wo sich der Anker befand) signifikante Abweichungen festgestellt werden. Speziell wurden bei einer Lufttemperatur von 260 °C - 300 °C für den Ofenboden und bei 300 °C Lufttemperatur - 370 °C am Ofenboden detektiert, sodass die tatsächliche Ankertemperatur nach einem Vorwärm-Zeitraum von 1 Stunde eher den Werten entspricht, die am Ofenboden gemessen wurden. Detaillierte Untersuchungen sind im Abschnitt 4.3.2.5.1 gezeigt.

Die Zugversuche haben einen weiteren interessanten Aspekt hervorgebracht. Bei den Auszugsversuchen wurden generell zwei Typen von Auszugskurven detektiert (Abb. 4.23). Während die schwarze Kurve ein „normales“ Verhalten in der Hinsicht repräsentiert, dass nach dem Bruch des Verbundes sofort ein starker Abfall der Auszugskraft auftritt, wird in anderen

Fällen beobachtet, dass nach dem Bruch des Verbundes zunächst noch eine weitere Erhöhung der Auszugskraft detektiert wird. Danach bewegt sich die Auszugskraft über einen längeren Zeitraum in einem Sicherheitskorridor, der sich auf hohem Niveau bewegt. Ein solches Verhalten wäre aus Sicherheitsaspekten anzustreben. Über das Verhalten der Last-Verschiebungskurven wird später genauer diskutiert. (Siehe Abschnitt 4.3.2.6.4, Abb. 4.32)



**Abb. 4.23:** Auszugskurven für die Masse Novolak 2/Hexa (95/5) mit 50 Gew.-% Silbond EST in Abhängigkeit von der Zeit

#### 4.3.2.2.5 Einsatz von niedermolekularem Phenolharz - Novolak 1

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung einer Erhöhung der Auszugskraft war die weitere Erhöhung des Füllstoffgehaltes. Um abzuklären, ob das für unsere reaktiven Massen zutrifft, wurden die Proben mit 60 Gew.-% Füllstoff hergestellt und Auszugsversuche durchgeführt. Die hohen Füllstoffgehalte führten jedoch zu einer deutlichen Erhöhung der Schmelzeviskosität, sodass eine Applikation bei 250 °C auf die bisher übliche Art und Weise nicht mehr möglich war.

Ein anderer Weg zur Einstellung eines hohen Füllgrades bei niedriger Schmelzeviskosität der reaktiven Masse ist der Einsatz niedrigviskoserer Harze im Vergleich zu Novolak 2. Für erste Versuche wurde Novolak 1 mit einem Schmelzbereich bei ca. 40 °C eingesetzt.

Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Die Zusammensetzung der Proben war entsprechend dem höhermolekularen System mit den besten Auszugseigenschaften gewählt worden. Wegen des wesentlich verbesserten Fließverhaltens in Schmelze wurden neben Härtungstemperaturen von 250 °C auch niedrigere Temperaturen getestet. Überraschenderweise konnten bisher in keinem Fall ähnlich hohe Auszugswerte realisiert werden wie im höhermolekularen Befestigungssystem.

**Tab. 4.9:** Ergebnisse der Auszugsversuche für reaktive Massen aus Novolak 1 mit unterschiedlichen Anteilen an Hexa in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur (Pulver/Vollanker M11/Bohrloch M12/h<sub>ef</sub> = 100 mm, Applikationsmittel: Akkuschauber)

Probe	Füllstoff/Hexa (Gew.-%)	T <sub>Härt</sub> T (°C)	Auszug (kN)
GKEW1 F65EST-10	50 Silbond EST/10	250	5,0
			6,1
			<b>6,5</b>
GKEW1 F65EST-5	50 Silbond EST/5	200	5,6
		200	7,0
		220	7,6
		220	<b>8,8</b>
GKEW1 F65-10	50 Millisil W6/10	250	6,2
			6,7
			<b>7,7</b>
GKEW1 F65-5	50 Millisil W6/5	200	9,1
			9,4
			<b>11,4</b>

#### 4.3.2.3 Aushärtung kommerzieller Massen bei erhöhten Temperaturen

Untersuchungen zur Aushärtung kommerzieller chemischer Befestigungsmassen bei Raumtemperatur haben gezeigt, dass die maximale Verbundfestigkeit erst nach Stunden bzw. Tagen erreicht wird. Zur Verkürzung der Aushärtungszeit wurden die kommerziellen Systeme ebenfalls bei erhöhten Temperaturen über das Einbringen eines vortemperierten Vollankers vernetzt. Die Auszugsversuche wurden direkt im Anschluss an die Applikation bzw. 20 und 30 Minuten nach der Applikation durchgeführt. Aus Tabelle 4.10 ist ersichtlich, dass schon direkt nach der Applikation sehr gute Auszugswerte erreicht werden. Allerdings entsprechen diese Werte nicht den für das kommerzielle System bisher erzielten Maximalwerten. Offen-

sichtlich reicht eine Oberflächentemperatur des Ankers von 120 °C nicht zur vollständigen Vernetzung des Systems aus. Nachteilig ist außerdem die sehr hohe Geruchsbelastung durch das Ausgasen niedermolekularer Reaktivverdünner oder von enthaltenen Monomeren. Da diese Stoffe in vielen Fällen toxisch sind, könnte eine Applikation bei erhöhten Temperaturen nur unter aufwendigen Sicherheitsvorkehrungen erfolgen. Durch das Ausgasen von reaktiven Bestandteilen ist außerdem eine reproduzierbare Zusammensetzung des Verbundsystems nicht mehr gewährleistet. Daraus resultierend ist anzunehmen, dass die maximale Auszugskraft nicht die hohen Werte erreicht wie bei einer Aushärtung bei Raumtemperatur.

**Tab. 4.10:** Einfluss der  $T_{\text{Härt}}$  auf die Auszugskraft im kommerziellen System KEW-VM 150 (Vollanker M11/Bohrloch M12/ $h_{\text{ef}} = 100$  mm)

<b><math>T_{\text{Härt}}</math> (°C)/Zeit des Auszugsversuches nach der Applikation (min)</b>	<b>Zustand des Ankers nach dem Auszug</b>	<b>Auszugskraft (kN)</b>
RT/45	sternförmiges Bruchbild	29,5
RT/45		36,2
100/sofort	sternförmiges Bruchbild	30,9
120/30	ohne Bruchbild	34,9
120/30		37,3
120/20	sternförmiges Bruchbild	35,9
120/20	ohne Bruchbild	36,6
120/sofort	ohne Bruchbild	11,5
120/sofort		32,3
120/sofort		34,5

#### 4.3.2.4 Applikationsversuche mit Pulverlackmassen

Pulverlacke zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Lacksystemen durch ihre Eigenschaften, wie Emissionsfreiheit, Recyclingfähigkeit und nahezu 100%tige Materialausnutzung aus.

Aufgrund ihrer Emissionsfreiheit bei der Applikation sollten thermisch härtende Pulverlacke prinzipiell auch als chemische Befestigungsmassen einsetzbar sein.

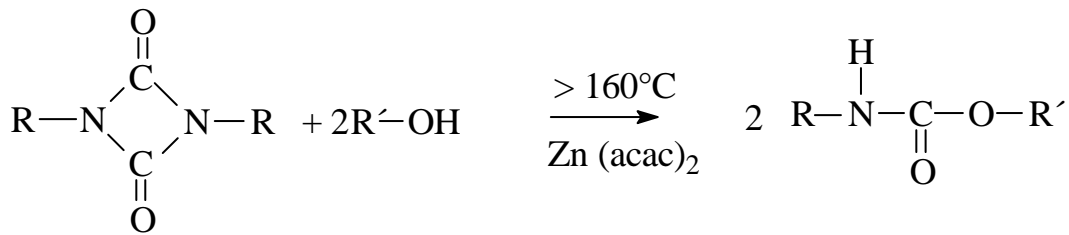
Untersuchungen zur Eignung thermisch härtender Pulverlackmassen für chemische Befestigungen wurden an einem Modellpulverlack auf Basis von Polyurethan durchgeführt. Polyurethan-Pulverlacke basieren in der Regel auf einem Polyesterharz und einem blockierten Isocyanatvernetzer als reaktivem Bindemittel. Die Blockierung ist aus zwei Gründen erforderlich. Einerseits kann auf diese Weise eine Vorreaktion der reaktiven Komponenten während



der Konfektionierung und Homogenisierung der Pulverlacke in Schmelze im Extruder sicher verhindert werden. Andererseits wird durch die Blockierung die nötige Lagerstabilität der Pulverlacke realisiert, indem das Auftreten von Vorvernetzung bzw. nicht erwünschten Nebenreaktionen, z.B. mit Luftfeuchtigkeit, ausgeschlossen ist. Für kommerzielle Polyurethan-Pulverlacke werden zwei verschiedene Typen von Vernetzern eingesetzt: extern und intern blockierte. Voraussetzung für das Ablaufen der chemischen Vernetzung ist die Deblockierung des Vernetzers und die Rückbildung freier Isocyanatgruppen. Extern blockierte Vernetzer haben den Nachteil, dass während der Vernetzungsreaktion das niedermolekulare Blockierungsmittel emittiert wird und in Europa eine aufwändige Nachverbrennung der Abluft gesetzlich vorgeschrieben ist. Intern blockierte Isocyanate, sogenannte Uretdione, werden durch katalytische Dimerisierung der Isocyanatgruppe erhalten. Die Deblockierung erfolgt Abspaltprodukt-frei bei Temperaturen von  $> 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Trotz jahrelanger Forschung wurde eine gewünschte Absenkung der Einbrenntemperaturen in diesen Uretdionpulverlacken erst kürzlich durch den Einsatz neuer Katalysatoren realisiert. Am IPF wurde im Rahmen eines BMBF-Projektes ein Katalysatorsystem entwickelt, dass eine Absenkung der Einbrenntemperaturen auf  $120\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$  ermöglicht. Bei höheren Temperaturen läuft die Reaktion dann in entsprechend kurzer Zeit ab. Für die Applikation von Ankerstangen wurden zwei am IPF hergestellte Modellpulverlacke auf Basis dieses neuen Katalysatorsystems hergestellt und eingesetzt. Der Pulverlack besteht aus folgenden Komponenten:

- OH-funktionalisierter Polyester, carboxylgruppenfrei (modifiziertes Crylcoat 240 (UCB))
- Uretdionvernetztes Crelan VPLS 2147 (Bayer)
- Katalysator Zinkacetylacetonat
- $\text{TiO}_2$ -Pigment Kronos 2160 (Kronos)
- Verlaufsmittel Resiflow PV 88 (Worlée)

Der Reaktionsablauf der Vernetzungsreaktion ist in Abb. 4.24 dargestellt.



**Abb. 4.24:** Reaktionsablauf der Vernetzungsreaktion bei Temperaturen  $> 160^\circ\text{C}$

Die beiden eingesetzten Pulverlacke unterscheiden sich durch das Verhältnis zwischen NCO- und OH-Gruppen und damit in der resultierenden Vernetzungsdichte und Flexibilität des Verbundsystems. Während im Pulverlack ALUZ 1/2 eine vollständige Vernetzung des Systems erhalten wird, handelt es sich bei ALUE 1/2 um ein untervernetztes System, was über eine höhere Flexibilität verfügen sollte. Die Ergebnisse der Auszugsversuche sind in Tabelle 4.11 zusammengestellt.

**Tab. 4.11:** Ergebnisse der Auszugsversuche für den Einsatz von Polyurethan-Pulverlack als thermisch härtende Masse für chemische Befestigungen

Probe	T <sub>Härt.</sub> (°C)	Auszugskraft (kN)
NCO/OH = 2:1      h <sub>ef</sub> = 100 mm		
ALUE 1/2	220	36,3
ALUE 1/2	220	25,7
ALUE 1/2	250	18,8
ALUE 1/2	250	27,9
NCO/OH = 1:1      h <sub>ef</sub> = 100 mm		
ALUZ 1/2	220	32,1
ALUZ 1/2	220	31,4
ALUZ 1/2	250	32,3
ALUZ 1/2	250	31,3

Es wurde festgestellt, dass sowohl bei Härtungstemperaturen von  $220^\circ\text{C}$  als auch bei  $250^\circ\text{C}$  schon recht hohe Auszugswerte ermittelt wurden. Insgesamt scheint das vollvernetztes System mit einem NCO:OH-Verhältnis von 1:1 etwas besser geeignet zu sein. Auffällig war jedoch, dass im Gegensatz zum Bindemittelsystem Phenolharz/Hexa, bei dem der Bruch zwischen Beton und Befestigungsmasse auftritt, bei den Pulverlacken offensichtlich die Grenzfläche Anker/Befestigungsmasse die Schwachstelle des Verbundes darstellt. Im Unterschied zur

üblichen Pulverlackapplikation wurde auf eine Vorbehandlung (Entfettung, Phosphatierung, etc.) der Ankerstange zur Erhöhung der Haftfestigkeit aus Kostengründen verzichtet. Auch hinsichtlich des vorgesehenen Einsatzgebietes ist eine Vorbehandlung nicht akzeptabel.

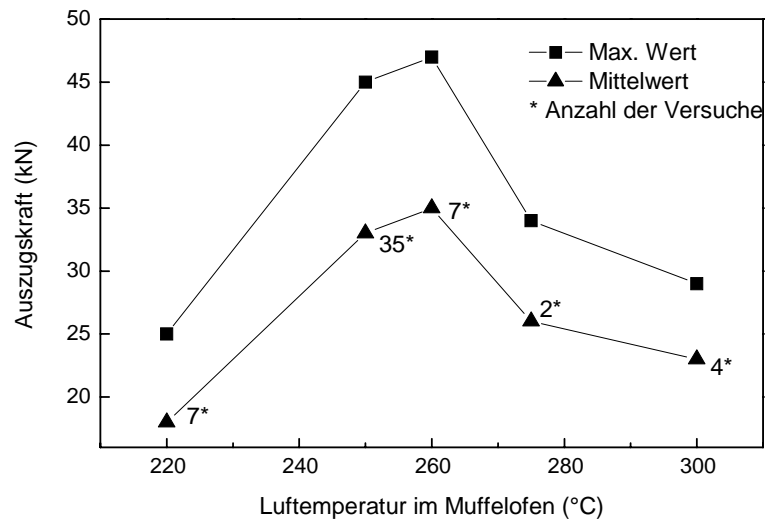
Ein weiterer Unterschied zum Bindemittelsystem Novolak/Hexa besteht darin, dass es sich beim Pulverlack um keine selbstschäumende Masse handelt. Durch die zu Beginn der Reaktion bestehende äußerst niedrige Schmelzeviskosität des Pulverlackes ist eine Schäumung des Befestigungssystems für einen Einsatz in Vollbaustoffen offensichtlich nicht zwingend erforderlich. Abschließend ist zu konstatieren, dass auch thermisch härtende Pulverlacke prinzipiell für einen Einsatz als chemische Befestigungen geeignet sind. Entscheidender Nachteil sind die wesentlich höheren Preise der Pulverlacke im Vergleich zu den Novolak-Hexa-Bindemitteln.

Aus diesem Grunde ist zu erwarten, dass sich chemische Befestigungsmassen auf Basis von Pulverlack nicht auf dem Markt durchsetzen können.

#### **4.3.2.5 Befestigungssystem Novolak 2/Hexa (95/5 Gew.-%) und 50 Gew.-% Silbond EST**

##### **4.3.2.5.1 Applikation mittels Muffelofen**

Nach umfangreichen Testreihen wurde eine Duromermasse aus Novolak 2/Hexa (5 Gew.-%) und 50 Gew.-% Füllstoff Silbond EST als System mit den besten Auszugswerten (max. Wert 47 kN) für Vollanker M11/Bohrloch M12/ $h_e = 100$  mm und  $T_{\text{Härt.}} = 260$  °C evaluiert (Tabelle 4.24). Im Abschnitt 4.3.2.2.4 wurde gezeigt, dass die Ergebnisse der Applikationsversuche für dieses pulverförmige Duomer-System in Abhängigkeit vom Aufheizzustand des Ankers (Lufttemperatur/Muffelofen) sehr stark beeinflusst sind (siehe Abb. 4.23). Weitere detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der Härtungstemperatur auf die Verbundfestigkeit des ausgewählten Systems ermöglichen die besten Ergebnisse hinsichtlich maximaler Auszugskraft. Das erfolgte beim Vorwärmen eines Vollankers im Muffelofen; Lufttemperatur zwischen 250 und 260 °C (Tabelle 4.8 und Abb. 4.24).

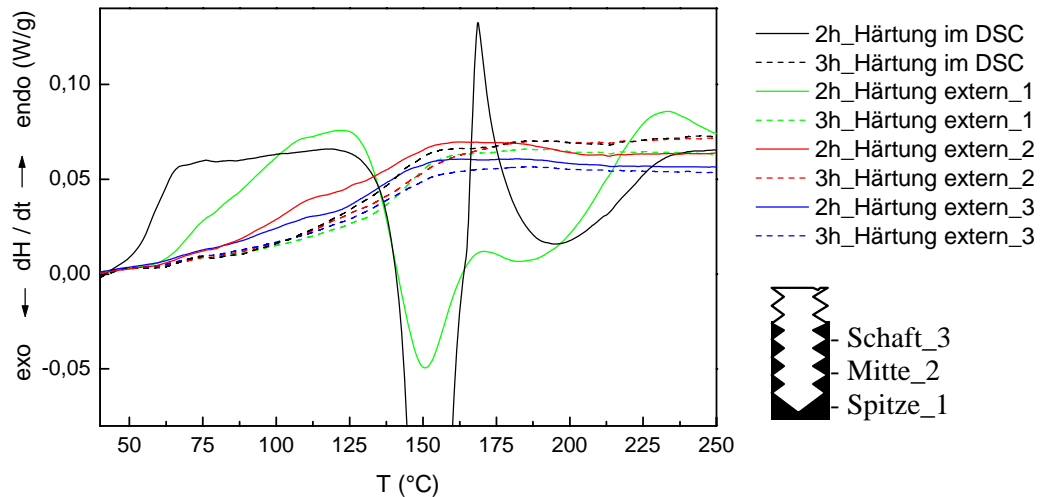


**Abb. 4.24:** Ergebnisse der Auszugsversuche unter Variation der Härtingsbedingungen (Ofentemperatur/Luft/Vollanker M11/Bohrloch M12/ $h_{ef} = 100$  mm/Applikation mittels Bohrmaschine)

Niedrigere Temperaturen führen zu unzureichender Netzwerkbildung; Ofentemperaturen/Luft von 300 °C und höher bedingen partiellen Abbau des Materials. Dies war zunächst überraschend, da über TG-Messungen erste Abbauerscheinungen bei Temperaturen  $> 320$  °C auftraten. Intensive Messungen zum Ofentemperaturprofil ergaben für leitende Teile (Ofenboden) deutlich höhere Temperaturen als in der Ofen-Umluft. Speziell wurden bei einer Lufttemperatur von 260 °C - 300 °C für den Ofenboden und bei 300 °C Lufttemperatur - 370 °C am Ofenboden detektiert, sodass die tatsächliche Ankertemperatur nach einem Vorwärmzeitraum von 1 Stunde eher den Werten entspricht, die am Ofenboden gemessen wurden.

Um den Aushärtungszustand des Systems nach der Aushärtung im Stein genau zu bestimmen, wurden vom Anker nach Realisierung des Auszugsversuchs 3 Proben der vernetzten Duromermasse separiert (Spitze, Mitte und Schaft) und mittels DSC-Messungen nach einem definierten Stufenaufheizprogramm untersucht. Die DSC-Kurven sind in Abb. 4.25 zusammengestellt. Zum Vergleich wurde die Kurve einer Ausgangsprobe, die während des Aufheizregimes komplett im DSC vernetzt wurde, dargestellt (schwarze Kurve).

Beim zweiten Aufheizen von 30 bis 250 °C nach vorherigem Aufheizen auf 100 °C (1 Aufheizen nicht in Abb. 4.25 gezeigt) ist ersichtlich, dass an der Ankerspitze, wo der Anker am schnellsten abkühlt, die Temperatur nicht ausreichend war, um eine komplette Aushärtung zu realisieren. Nach dem zweiten und dritten Aufheizen von 30 bis 250 °C im Bereich der Mitte und des Schaftes ist keine Nachvernetzung mehr festzustellen.



**Abb. 4.25:** Reaktivität im Bindemittel Novolak 2/Hexa (95/5) mit 50 Gew.-% Silbond EST (Auszugswert 47 kN)

Resultierend aus diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass unter diesen Bedingungen bisher die maximale Verbundfestigkeit nicht über die gesamte Setztiefe des Ankers erreicht wurde. Es ist zu vermuten, dass bei vollständiger Vernetzung der Duromermasse über die gesamte Setztiefe damit noch höhere Auszugswerte im Bereich der Maximalwerte für die Flüssigsysteme von 53 kN nach dem Stand der Technik erreichbar sein sollten.

Bei den Auszugsversuchen wurde außerdem festgestellt, dass bei Einsatz von Quarz als Füllstoff die Schwachstelle des Verbundes zwischen dem vernetzten Material und der Ankerstange besteht, während an der Grenzfläche Polymercomposit/Beton offensichtlich eine sehr gute Haftung realisiert wurde.

#### 4.3.2.6 Ersatz Quarz durch Gips

Hinsichtlich der Anforderungen einer Applikation solcher Duromermassen in feuchten Substraten sollten feuchtigkeitsabsorbierende Stoffe in das Compositmaterial integriert werden. Für diese Untersuchungen wurde Gips als Füllstoff getestet. Zuerst wurde Quarz-Füllstoff teilweise durch Gips (Modellgips: Wassergehalt ~ 5 Gew.-%) ersetzt, um die Verbundfestigkeit dieses Systems in Relation zum reinen Quarzsystem zu setzen. Die Auszugswerte der Proben mit gemischtem Füllstoff (Quarz und Gips) sind eben so hoch geblieben, was den kompletten Ersatz von Quarz durch Gips ermöglicht.

An Stelle eines Einsatzes von gemahlene Proben wurden definierte Sinterkörper als Modell für spritzgegossene Applikationskörper verwendet. Die Herstellung von Sinterkörpern erfolgte bei 110 °C/10 min im Umlufttrockenschrank.

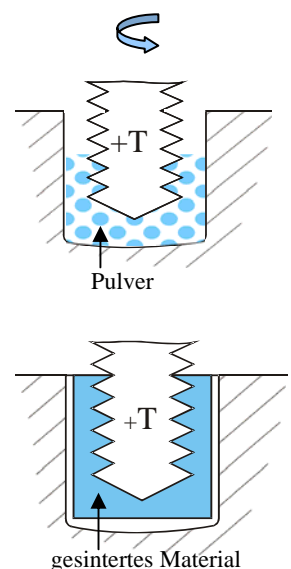
Die Ergebnisse ausgewählter Applikationsversuche für Vollanker M11 in Betonsteinen bei Einsatz von härtbaren Massen, basierend auf Novolak 2/Hexa/Modellgips, sind in der Tabelle 4.12 zusammengefasst.

**Tab. 4.12:** Ergebnisse ausgewählter Applikationsversuche applizierter Vollanker M11, Bohrloch M12,  $h_{ef} = 100$  mm für das Härtungssystem Novolak 2 unter Variation von Hexa und Gipsgehalt

Probe- _Hexagehalt	Modell- gips (Gew.-%)	T <sub>Härt.</sub> * (°C)	Max. Wert (kN)	Mittelwert (kN)/ Anzahl der Versuche
Pulver/Bohrmaschine				
GKEW2 F9_50-15	50	250	33	33/35
GKEW2 F9_50-10			33	31/5
GKEW2 F9_50-5			40	33/19
Gesintertes Material/Schlagbohrmaschine				
GKEW2 F9_50-15	50	250	33	33/4
GKEW2 F9_50-10		275	44	37/12
GKEW2 F9_50-10		280	45	43/3 <sup>#</sup>
GKEW2 F9_50-5		275	33	31/3
GKEW2 F9_60-10	60	275	42	39/8
GKEW2 F9_60-5			36	33/6

\*Lufttemperatur im Muffelofen

<sup>#</sup>  $h_{ef} = 110$  mm

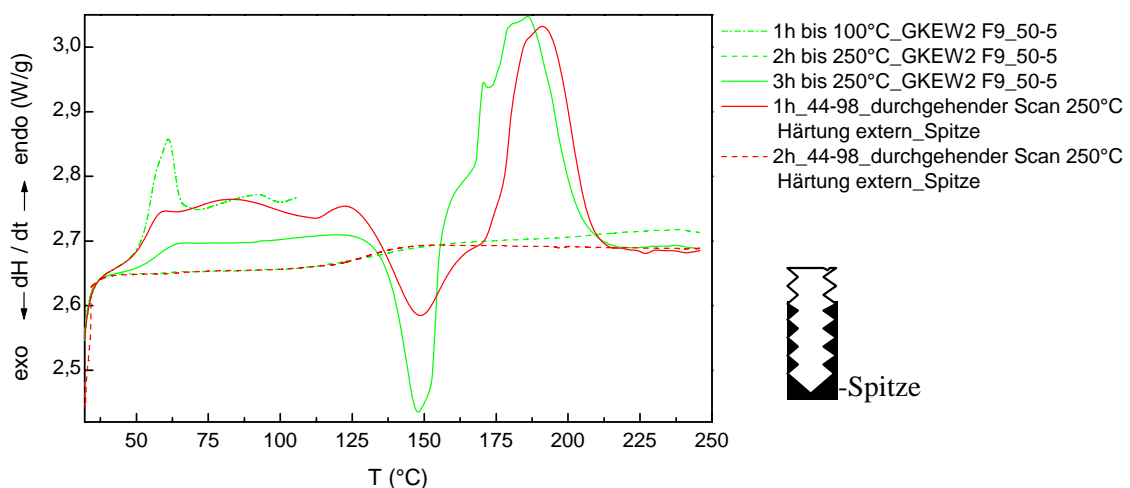


Die besten Auszugswerte hinsichtlich maximaler Auszugskraft und Mittelwert der Auszugskraft wurden für Composites mit 10 Gew.-% Hexa, bezogen auf die Reaktivkomponenten und 50 bzw. 60 Gew.-% Modellgips, im Composit bestimmt.

Für die Applikation der Sinterkörper war dabei generell mehr Wärme notwendig, um ähnlich hohe oder höhere Werte als bei der Pulverapplikation der Massen zu erhalten. Die höchsten Auszugswerte wurden nach Vorerwärmung der Anker bei Ofentemperaturen zwischen 275–280 °C (Lufttemperatur), entsprechend 320 °C Ofenbodentemperatur im Muffelofen, erhalten. Im Gegensatz zur Masse mit Quarzfüllstoff wurde bei Einsatz von Gipsfüllstoff im Versagensfall des Verbundes die Schwachstelle zwischen dem vernetzten Kunststoffmaterial und dem Bohrlochsubstrat festgestellt. Da für optimale Rezepturen aber vergleichbar hohe Auszugswerte ermittelt wurden, ist dies zunächst nicht als qualitätsmindernder Nachteil zu

werten. Diese guten Ergebnisse ermöglichen einen kompletten Ersatz des Quarzfüllstoffes durch den wesentlich preiswerteren Gips. Darüber hinaus ist der Einsatz von Gips auch für die Herstellung der Massen im Extruder und die vorgesehene Spritzgussverarbeitung von Vorteil, da keine Abrasionen an den Werkzeugen zu erwarten sind.

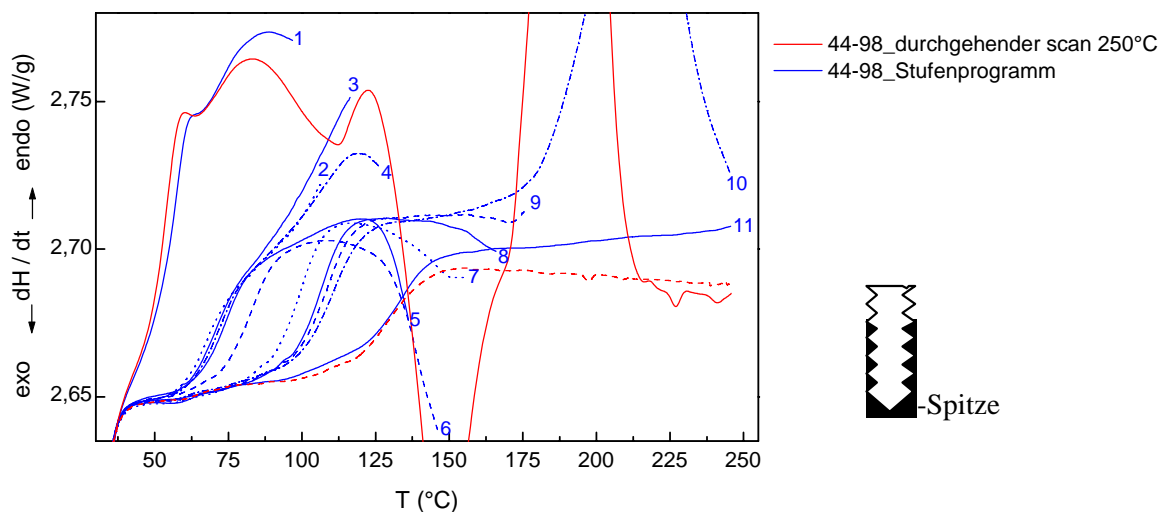
Der Aushärtungszustand des Gips-gefüllten Systems wurde nach der Applikation im Beton ebenfalls detailliert untersucht. Es zeigte sich, dass DSC-Messungen unter vergleichbaren Bedingungen wie im Quarz-gefüllten Composit auf Grund des enthaltenen Kristallwassers im Gips (Modellgips:  $\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ : ~ 5 Gew.-% gebundenes Wasser) zu nicht auswertbaren Kurven führen. Ursache dafür ist die Überlagerung der exothermen Vernetzungsreaktion mit der endothermen Abspaltung des gebundenen Wassers (siehe Abb. 4.26: rote Kurve = durchgehender Scan/DSC-Kurve für Probeentnahme an der Spitze nach der Applikation im Betonprüfkörper und die grüne Kurven = Stufenprogramm für dieselbe unausgehärtete Probe vor der Applikation im Betonprüfkörper).



**Abb. 4.26:** Reaktivität im Bindemittelsystem Novolak 2/Hexa (95/5 Gew.-%) mit 50 Gew.-% Modellgips vor der Aushärtung im Betonprüfkörper (GKEW2 F9\_50-10\_Härtung im DSC) und nach der Aushärtung (44-98\_Härtung extern)

Deshalb wurde ein definiertes Stufen-Aufheiz-Regime für DSC-Messungen angewendet (siehe Abb. 4.28), das die Bestimmung des Aushärtegrades auch für Gips-gefüllte Systeme ermöglicht. Eine zur roten Kurve vergleichbare Probe von der Spitze des Ankers wurde nach diesem Aufheiz-Abkühl-Temperaturregime vermessen (blaue Kurven). In einem ersten Aufheiz-Schritt bis 100 °C (Starttemperatur 30 °C; 10 K/min) wird das adhäsiv gebundene Wasser entfernt. In den folgenden Aufheiz-Scans wird die Temperatur nach einem zwischengeschalteten Abkühlprozess (jeweils bis 30 °C/Kühlrate 80 K/min) jeweils in 10 K Schritten auf

180 °C erhöht. Der qualitative Vernetzungszustand nach der Kondensation des Materials lässt sich dabei an Hand der Änderungen der Glasübergangstemperatur ableiten. Im 10. und 11. Aufheizschritt wird dann die Temperatur jeweils auf 250 °C erhöht. Der endotherme Peak in Kurve 10 wird im Wesentlichen der Abspaltung des Kristallwassers zugeordnet. Da aus der Literatur jedoch bekannt ist, dass bei höheren Temperaturen auch exotherme Nebenreaktionen möglich sind, ist bisher nicht klar, ob diese auch einen Beitrag zur Erhöhung des  $T_g$  bis zum Endzustand des Systems nach Aufheiz-Scan 11 leisten.



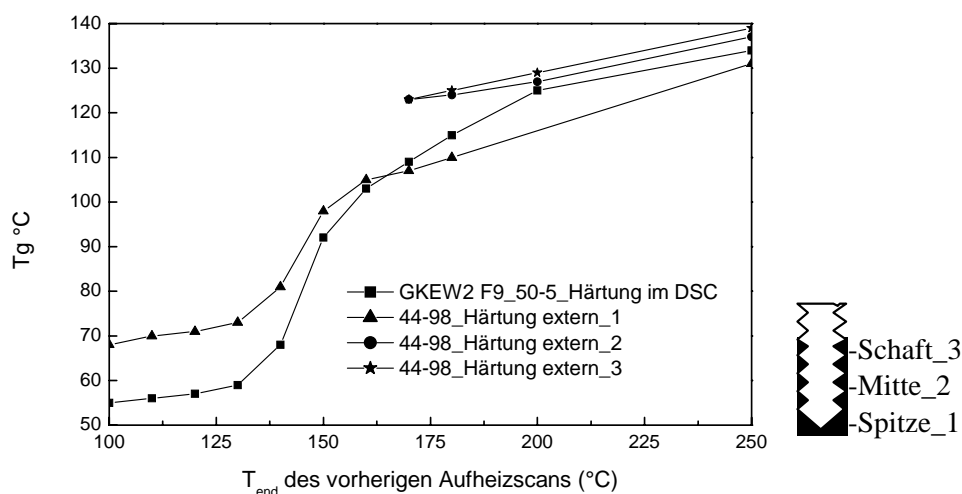
**Abb. 4.27** Reaktivität der Probe 44\_98\_Spitze [Novolak 2/Hexa (95/5 Gew.-%) mit 50 Gew.-% Modellgips] nach der Aushärtung im Stein ( $T_{\text{Härt.}}$  260 °C)/Applikation als Pulver, Auszugskraft 36 kN

Weitere Schlussfolgerungen können wie folgt zusammengefasst werden:

- bis 130 °C ist der erste „endotherme Effekt“ (adsorptiv, gebundenes Wasser) „abgearbeitet“,
- bei Temperaturen > 130 °C ist der Fortgang der exothermen Härtingsreaktion sichtbar (erkennbar am signifikanten  $T_g$ -Anstieg nach der jeweiligen Behandlung),
- bei Temperaturen > 170 °C erfolgt die Verdampfung von Kristallwasser aus dem Gips-Füllstoff (endothermer Peak) und die zweite Stufe der exothermen Vernetzung (siehe Abb. 4.6), daraus resultiert ein weiterer  $T_g$ -Anstieg,
- nach einem Aufheiz-Scan bis 250 °C (Kurve 10) wird der für das System erreichbare  $T_g$  130 °C erhalten (Kurve 11), der einer vollständigen Aushärtung zugeordnet wird.



In Abb. 4.27 wurde an einem definierten Stufenheizprogramm der Vernetzungszustand/die Restreaktivität des Systems nach der Applikation (Probeentnahme an der Spitze des Ankers) im Betonprüfkörper gezeigt. Aus der signifikanten Verschiebung des  $T_g$  bis nach dem 6. Aufheiz-Scan wurde geschlussfolgert, dass die Vernetzung dieser Probe an der Spitze noch nicht weit fortgeschritten ist. Wie der Zustand dieser applizierten Probe in der Position Mitte bzw. Schaft-Bereich im Vergleich zur unvernetzten Ausgangsprobe (grüne Kurve) bzw. der Probe an der Spitze (blaue Kurve) aussieht, ist aus Abb. 4.28 ersichtlich. Im mittleren und oberen Bereich des applizierten Ankers liegt der Glasübergang nach der Applikation schon bei 123 °C und verschiebt sich erst bei höheren Endtemperaturen des jeweiligen Aufheiz-Scans etwas zu höheren Werten. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Vernetzungsreaktion an diesen Positionen im Stein schon sehr weit fortgeschritten war.

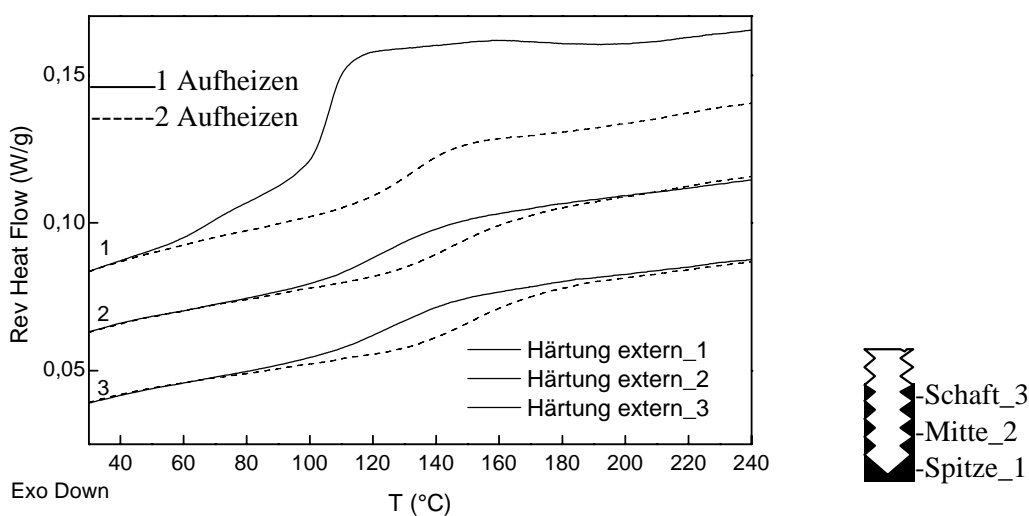


**Abb. 4.28:** Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur für extern ausgehärtetes System Novolak 2/Hexa (95/5) mit 50 Gew.-% Füllstoff Modellgips im Vergleich zur im DSC ausgehärteten Probe

Möglicherweise ist aber eine vollständige Aushärtung für eine hohe Verbundfestigkeit auch nicht vorteilhaft bzw. erforderlich, da mit einer zunehmenden Vernetzungsdichte auch eine zunehmende Sprödigkeit des Verbundes, die insbesondere bei Temperaturen < Raumtemperatur verstärkt zum Tragen kommt, einhergeht. Diese Fragestellung wird später im Rahmen dieser Arbeit untersucht (siehe Abschnitt 4.3.2.6.5, Tab. 4.22).

Parallel zu konventionellen DSC-Untersuchungen wurden modulierte DSC-Messungen (MDSC) für die vorab untersuchte Probe 44-98 jeweils für die Positionen Spitze, Mitte, Schaft durchgeführt. Bei dieser Methode wird der Gesamt-Wärmefluss in einen reversiblen

Signalanteil („Reversing heat flow“) und einen irreversiblen Signalanteil (Nonreversing heat flow) separiert. Da der  $T_g$  ein reversibler Phasenübergang ist, war die Glasübergangstemperatur sehr gut aus dem reversiblen Signalanteil „Reversing heat flow“-Signal detektier- und auswertbar. Die DSC-Kurven des reversiblen Signalanteiles sind in Abb. 4.29 zusammengestellt. Die ermittelten  $T_g$ -Werte der MDSC korrelieren mit den Ergebnissen der konventionellen DSC. Beide Methoden ermöglichen zudem eine sichere Aussage zur Restreaktivität der Befestigungsmasse nach der Applikation. Die MDSC hat dabei den entscheidenden Vorteil, dass eine  $T_g$ -Auswertung der Kurven unabhängig von irreversiblen Prozessen, wie in unserem Fall die Verdampfung von adsorptiv bzw. chemisch gebundenem Wasser, realisierbar ist.



**Abb. 4.29:** Ermittlung der Glasübergangstemperatur für das System Novolak 2/Hexa (95/5) mit Füllstoff Modellgips (50 Gew.-%; Probe 44-98) nach Applikation im Betonprüfkörper mittels modulierter DSC (Heizrate: 5 K/min)

#### 4.3.2.6.1 Reproduzierbarkeit

Über umfangreiche Screening-Untersuchungen zur Reaktivität, Stabilität und Auszugsfestigkeit von Härtungssystemen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wurden für die bis dahin favorisierten Systeme Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit durchgeführt. Dabei wurde das System Novolak 2/Hexa (90/10)/50 Gew.-% Modellgips mit einer Muffelofentemperatur von 275 °C (Lufttemperatur) als bisher beste Variante ermittelt. Obwohl bei der Vorbereitung und Durchführung der Applikationsversuche versucht wurde, unter streng vergleichbaren Bedingungen zu arbeiten, wurden insbesondere hinsichtlich Zustand des Beton-

prüfkörpers nach dem Auszugsversuch zwischen einzelnen Versuchen deutliche Unterschiede festgestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit sind in Tabelle 4.13 aufgeführt.

**Tab. 4.13:** Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Auszugsversuche des Systems Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Modellgips (Applikationsmittel Schlagbohrmaschine)

Versuch Nr.	$h_{ef}$ mm	$T_{Härt.}^{\#}$ (°C)	Zustand des Steins nach dem Auszug	Max. Auszug (kN)	Mittelwert/Anzahl der Versuche
59.1	100	275	-	40*	37/12
59.3			-	34*	
59.4			Stein komplett quer gerissen	43	
59.5			Stein komplett quer gerissen	36	
59.6			Stein komplett quer gerissen	44	
59.7			Stein komplett quer gerissen	31	
59.8			-	34	
59.10			-	36	
59.11			-	37	
59.12			Stein halbiert	43	
59.13			-	37	
59.14			Stein halbiert	33	
59.15	110	280	-	42	43/3
59.16			Stein halbiert	43	
59.17			-	45	

\*Akkuschrauber

<sup>#</sup>Lufttemperatur im Muffelofen

Von 12 Versuchen (Anker M11/Bohrloch M12/ $h_{ef}$  = 100 mm) wurde ein Mittelwert der Auszugskraft von 37 kN und ein Maximum bei 44 kN ermittelt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass bei der Hälfte der Proben als Versagenskriterium Steinbruch und nicht Versagen des Verbundes ermittelt wurde. Damit ist davon auszugehen, dass die tatsächlich erreichbaren Werte für die Verbundfestigkeit eher etwas höher sind. Wie zu erwarten war, steigen bei einer Erhöhung der Setztiefe auf 110 mm und bei etwas höheren Applikationstemperaturen (280 °C - Lufttemperatur im Muffelofen) die mittleren Auszugskräfte auf 45 kN.

Insgesamt ist zu konstatieren, dass die Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit bei der Applikation von im Muffelofen vorgewärmten Ankern gezeigt haben, dass trotz des nicht streng definierten Wärmeeintrags mit dem verwendeten Polymercomposit immer Auszugswerte > 30 kN und damit die vom Markt geforderte 3-fache Sicherheit der garantierten Werte (10 kN) erreicht wurde.

#### 4.3.2.6.2 Einsatz niedermolekularer Phenolharze

Eine Erhöhung des Füllstoffgehaltes im reaktiven Bindemittelsystem Novolak 2/Hexa (90/10) auf 60 Gew.-% ermöglichte trotz Erhöhung der Vorwärmtemperatur der Anker auf 300 °C (Lufttemperatur/Muffelofen) keine weitere Verbesserung der Auszugsfestigkeit. Obwohl auch mit dieser Masse maximale Auszugskräfte von 42 kN erreicht wurden, ist insbesondere die deutliche Erhöhung der Schmelzeviskosität für die Applikation von Nachteil, da in der Regel die beabsichtigte  $h_{ef} = 100$  mm nicht mehr erreicht werden konnte. Neben der hohen Schmelzeviskosität ist die deutlich höhere Vernetzungsgeschwindigkeit bei 300 °C Ursache für die beobachteten Applikationsprobleme.

Eine andere Möglichkeit zur Einstellung eines hohen Füllstoffgrades bei niedriger Schmelzeviskosität der reaktiven Massen ist der Einsatz eines im Vergleich zu Novolak 2 niedrigviskosen Harzes. Daraus resultierende niedrigviskosere Bindemittel sind einerseits hinsichtlich der Realisierung einer weniger kraftaufwendigen Applikation als auch für künftige Anwendungen in Hohlkammersubstraten von Interesse. Aus diesen beiden Gründen wurde Phenolharz 8656 F (Novolak 1) - 328 g/mol; 3,6 Kerne mit einem Schmelzbereich bei ca. 40°C für weitere Untersuchungen eingesetzt. Die Ergebnisse zur Verbundfestigkeit eines Composites aus Novolak 1 mit unterschiedlichen Anteilen an Hexa, Füllstoff und unter Verwendung ausgewählter Füllstoffe sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst. Die Zusammensetzungen der Proben waren entsprechend dem höhermolekularen System mit den besten Auszugseigenschaften gewählt worden. Die Applikationsversuche erfolgten nach einer Vorerwärmung der Anker M11 im Muffelofen (Ofentemperatur/Luft: 250 °C).

**Tab. 4.14:** Ergebnisse der Auszugsversuche für ein Composit aus Novolak 1 mit unterschiedlichen Anteilen an Hexa, Füllstoff und mit ausgewählten Füllstoffen (250 °C Lufttemperatur im Muffelofen)/Applikationsmittel: Bohrmaschine

Probe _Füllstoff, - Hexagehalt (Gew.-%)	Füllstoff	Auszug/ Max. Wert (kN)	Mittelwert (kN)/ Anzahl der Versuche
Vollanker M11/Bohrloch M12/ $H_{ef} = 100$ mm, Applikation als Pulver			
GKEW1 F6_50EST-10	Silbond EST	19	18/2
GKEW1 F6_50-10	Millisil W6	20	20/2
GKEW1 F6_50-20	Millisil W6	13	12/3
GKEW1 F6_60-10	Millisil W6	13	12/3
GKEW1 F6_60-20	Millisil W6	23	16/3
GKEW1 F9_50-10	Modellgips	16	13/3
GKEW1 F9_60-10	Modellgips	17	15/3

Im Vergleich zu den vorher untersuchten Composites wurde eine deutliche Absenkung der Schmelzeviskosität, selbst bei den Proben mit 60 Gew.-% Füllstoff, festgestellt. Allerdings wurden im Vergleich zur höhermolekularen Befestigungsmasse bisher in keinem Fall ähnlich hohe Auszugswerte realisiert.

Um abzuklären, wie sich die Verbundfestigkeit des Systems in Abhängigkeit von der Molmasse des Phenolharzes ändert, wurde ein weiteres Phenolharz PF 8505 (Novolak 3) - 350 g/mol; ~ 3 Kerne) mit einer etwas höheren Molmasse als Novolak 1 untersucht.

Applikationsuntersuchungen wurden ausschließlich mit Proben mit 10 Gew.-% Hexa und 50 Gew.-% Modellgips untersucht. Die in Tabelle 4.15 eingetragenen Ergebnisse zeigen im Vergleich zur Befestigungsmasse mit Novolak 1 eine Steigerung der Auszugswerte von einem Maximalwert von 16 kN auf 27 kN für Novolak 3.

**Tab. 4.15:** Auszugswerte für das System Novolak 3/Hexa (90/10 Gew.-%), gefüllt mit 50 Gew.-% Modellgips/Applikationsmittel: Schlagbohrmaschine

<b>Probe _Füllstoff, - Hexagehalt (Gew.-%)</b>	<b>Füllstoff 50 Gew.-%</b>	<b>Max.Wert (kN)</b>	<b>Mittelwert (kN)/ Anzahl der Versuche</b>
Vollanker M11/Bohrloch M12/H <sub>ef</sub> = 100 mm			
GKEW3 F9_50-10 Pulver	Modellgips	27	23/2
GKEW2 F9_50-10 Gesintert	Modellgips	22	21/3

#### 4.3.2.6.3 Herstellung der härtbaren Masse im Extruder

Bisher wurden alle reaktiven Mischungen mit einem Laborkneteter des Typs Rheomix (50 cm<sup>3</sup> Kammer) der Firma Haake hergestellt. Die Knetertemperatur wurde in Abhängigkeit vom verwendeten Phenolharz auf 50 °C (Novolak 1/T<sub>m</sub> 40 °C) bzw. 90 °C (Novolak 2/T<sub>m</sub> 70–80 °C) eingestellt. Die Arbeitsvorschriften sind im Abschnitt 5.2.2 im Detail dargestellt. In Abhängigkeit von der Knetzeit, Knettemperatur und Drehzahl variierte der T<sub>g</sub> der gekneteten Massen zwischen 54 °C und 65 °C.

Um eine bessere Homogenisierung der Komponenten zu erreichen und als Voraussetzung für die Überführung der Herstellung der reaktiven Massen in den technischen Maßstab wurde das System Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Stuckgips in Schmelze im Doppelschneckenextruder ZSK 30 (Werner & Pfleiderer) in Zusammenarbeit mit KEW unter kontinuierlichen

Bedingungen hergestellt. In Abschnitt 5.2.6 ist die Herstellung der härtbaren Masse im Extruder beschrieben.

Im Vergleich zu den bisher im Haake-Kneter realisierten Bedingungen ist das resultierende Extrudat deutlich niedrigviskoser und weist einen niedrigeren  $T_g$  auf. Später vorgestellte Ergebnisse von Applikationsuntersuchungen lassen die Vermutung zu, dass ein höherer  $T_g$  und damit ein gewisser Vorvernetzungsgrad der Masse für hohe Auszugswerte erforderlich ist. Welcher Vorkondensationsgrad genau für die Masse optimal und auf welche Weise der höhere  $T_g$  einzustellen ist, wird später im Rahmen dieser Arbeit untersucht und geklärt (Abschnitt 4.3.2.6.5, Tab. 4.20).

#### 4.3.2.6.4 Entwicklung eines regelbares Laborzweikreisregelgerätes

Zur Realisierung eines definierten Aufheizens der Anker vor der Applikation wurde in Zusammenarbeit zwischen der Abteilung Konstruktion des IPF und der Fa. Wünschmann ein regelbarer Heizblock mit zwei getrennten Heizkreisen zur gleichzeitigen Aufheizung von 6 Ankern entwickelt, gemeinsam mit der IPF-Werkstatt umgesetzt und dem IPF für Versuchszwecke zur Verfügung gestellt. Die Gerätetechnik und ihre Funktion sind in Abschnitt 5.2.7 beschrieben.

Zum Test und zur Optimierung des Aufheizverhaltens von Ankern im Heizblock wurden jeweils ein Baustahl- und ein Edelstahlanker mit drei Thermoelementen präpariert (Abb.4.30).



**Abb. 4.30** Edelstahlmessanker mit drei Thermoelementen

Im Speziellen wurden dabei folgende Testversuche realisiert:

- Aufheizzeiten von Baustahl und Edelstahl im kalten und vorgeheizten Heizgerät,
- die Temperaturverteilung im Anker,
- die Homogenität des Aufheizens an den verschiedenen Positionen des Heizblocks,
- Ermittlung der notwendigen Heizleistung,
- das Abkühlverhalten der Anker nach Entnahme.

Die Ergebnisse dieser Versuche können wie folgt zusammengefasst werden:

- Nach 3,5 Minuten sind die Anker an allen Positionen des Heizblocks sicher auf 260 °C aufgeheizt (mittlerer Messpunkt).
- Zwischen Baustahl und Edelstahl bestehen trotz bekannter Leitfähigkeitsunterschiede keine größeren Unterschiede in der Aufheizzeit.
- Der Ankerkopf erreicht nach 3,5 Minuten Temperaturen von 300 °C (Baustahl) und 320 °C (Edelstahl).
- Der Ankerschaft erreicht nach 3,5 Minuten Temperaturen von 200–220 °C. Eine Heizleistung von 1 kW ist völlig ausreichend für das Erwärmen der Anker. Eine Erhöhung der Heizleistung bis auf 3 kW verkürzt die Aufheizzeit nur unwesentlich, da die Aufheizzeit wesentlich durch den Luftspalt zwischen Heizblock und Anker bestimmt wird.
- Nach Aufheizen der Anker und Entnahme aus dem Heizblock beträgt die Abkühlzeit auf 150 °C an Luft bei Baustahl ca. 5 Minuten und bei Edelstahl ca. 7 Minuten.
- Wird nur der Kopf auf 330 °C aufgeheizt, dann erreicht die Ankermitte erst nach ca. 50 Minuten eine Temperatur von 250 °C.

Auf Basis der bisher durchgeführten Messungen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden.

1. Die Erwärmung der Anker mittels Heizblock ermöglicht einen definierten Wärmeeintrag und technologisch realisierbare Ergebnisse bezüglich Aufheizzeit. Der Heizblock lässt sich kostengünstig produzieren, kann geometrisch klein und steuerungstechnisch einfach und robust gehalten werden. Durch entsprechende konstruktive Maßnahmen kann ein schneller Austausch des Blockkerns für verschiedene Ankergrößen realisiert werden. Nachteil: Die Anker müssen vor dem Einbringen aufgeheizt werden.
2. Ein Aufheizen der Anker nur vom Ankerschaft ausgehend unter Nutzung der Wärmeleitung führt zu einem extremen Temperaturgefälle. Vertretbare Aufheizzeiten bis hin zur Ankerspitze sind auf diese Weise nicht realisierbar.
3. Für große Ankerdurchmesser ( $> M 20$ ) sollte die Variante mit in die Masse eingelegtem Heizdraht geprüft werden.

### Ergebnisse Applikation/regelbarer Heizblock

Die Auszugswerte erster Applikationsversuche nach definiertem Vorheizen der Anker im regelbaren Heizgerät für das System Novolak 2/Hexa (90/10) mit 50 Gew.-% Gips sind in Tabelle 4.16 zusammengestellt. Die Verbundfestigkeit des Befestigungssystems wurde für Vollanker M11/Bohrloch M12/ $h_{\text{ef}} = 100$  mm zunächst nach einer Temperaturvariation untersucht. Die besten Ergebnisse wurden bei einem Temperaturprofil von 350/350 °C (Schaft/Spitze) erreicht. Dabei wurde festgestellt, dass das System sowohl hinsichtlich Probenpräparation als auch hinsichtlich Einstellung der Prozessbedingungen sensibel bezüglich der realisierten  $T_g$ -Werte reagiert, die unmittelbar mit den erzielbaren Auszugskräften in Zusammenhang stehen.

**Tab. 4.16:** Ergebnisse der Auszugsversuche unter Variation der Härtungstemperatur in Abhängigkeit von der Vorbereitung der Proben /Applikation mittels Schlagbohrmaschine

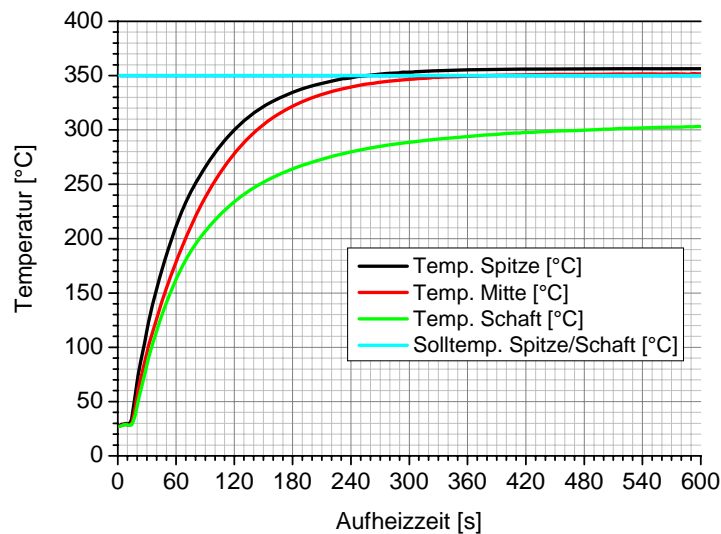
Schaft/Spitze (°C)	Vorbereitung der Proben	Mittelwert/ Anzahl der Versuche	Max. Auszug (kN)
260/330	Geknetet/gesintert 110 °C Modellgips	29/6	38
275/300		26/5	30
300/335		29/3	35
350/350		38/6	45
350/350	Extrudiert/gesintert 100 °C Stuckgips	34/9	38
350/375		28/9	35

Bei den extrudierten Proben wurde im Gegensatz zum Knetter unter kontinuierlichen Bedingungen eine bessere Homogenisierung von größeren Compositmengen (2–20 kg) und damit ein definierter  $T_g$  bei ca. 56 °C erhalten. Dagegen wiesen die gekneteten Proben in Folge der längeren Verweilzeit zur Homogenisierung ausnahmslos einen  $T_g > 60$  °C auf, was wir inzwischen auf eine Vorkondensation und daraus resultierenden Molmasseanstieg der Komponenten zurückführen. Ein solches Verhalten wurde auch während der Herstellung der Sinterkörper bei einer Temperatur des Trockenschranks von 110 °C festgestellt. Aus diesem Grunde erfolgt die Probenpräparation der Sinterkörper bei 100 °C, wo ein solches Verhalten nicht zu beobachten ist (siehe Abschnitt 4.3.2.6.4, Abb.4.35).

In der Tab. 4.16 wurde gezeigt, dass die besten Ergebnisse bei einem Temperaturprofil von 350/350 °C (Schaft/Spitze) festzustellen sind. Die Testversuche der segmentellen Aufheizung



des Ankers im regelbaren Heizofen (Abb. 4.31) führten zu einem erhöhten Abfluss der Wärme im Schaftbereich. Dadurch, dass der Anker am Schaft Kontakt mit der Luft hatte, betrug die tatsächliche Temperatur 300 °C. Es muss noch darauf hingewiesen werden, dass die Ist-Temperatur an der Spitze des Ankers 350 °C beträgt. Durch die Berührung des Ankers mit der kalten Masse sinkt die Temperatur automatisch weiter. Die Härtungstemperatur in diesem Fall ist  $< 320$  °C. Dadurch wird eine beginnende Zersetzung ausgeschlossen.



**Abb. 4.31:** Aufheizkurven des Edelstahlankers mit einer Solltemperatur Spitze/Schaft 350 °C

Weitere Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Auszugsversuche für das geknetete System Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Modellgips (5 % H<sub>2</sub>O) und Vollanker M11/Bohrloch M12/h<sub>ef</sub> = 100 mm sind in Tabelle 4.17 dargestellt. Alle Sinterkörper sind bei 110 °C/10 min im Trockenschrank hergestellt.

Die in Tabelle 4.17 ermittelten mittleren und maximalen Auszugswerte für die Applikation im Heizgerät waren im Vergleich zu den nach Vorerwärmung im Muffelofen erhaltenen Werten niedriger (Tabelle 4.13). Als Ursache für dieses Verhalten wurde eine nicht ausreichende Härtungstemperatur ermittelt. Wie schon an früherer Stelle angemerkt wurde, ist im Muffelofen die Umlufttemperatur die regelbare Messgröße. Die Bodentemperatur ist jedoch deutlich höher und damit auch die Temperatur des Ankers.

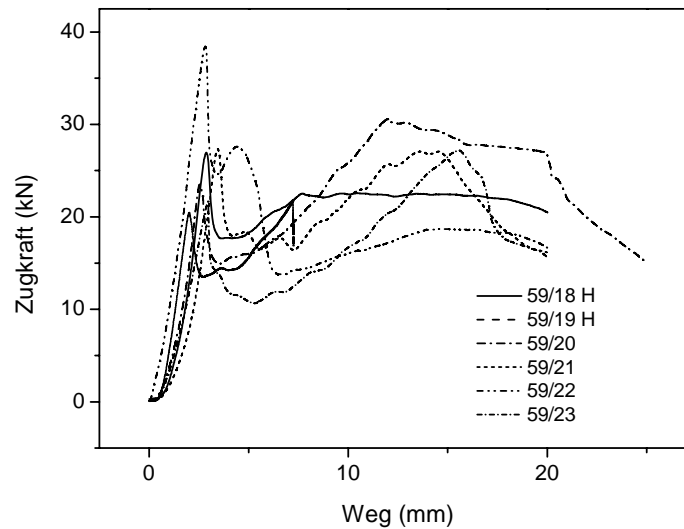
**Tab.4.17:** Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Auszugsversuche des Systems Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Modellgips (Applikationsmittel: Schlagbohrmaschine)

	<b>T<sub>Härt.</sub> Schaft/Spitze (°C)</b>	<b>EW (g)</b>	<b>Zustand des Steines</b>	<b>Max. Auszug (kN)</b>	<b>Mittlere Auszug (kN)/ Probenanzahl</b>
59.18	260/330	7,7	sternförmig	26	29/6
59.19		7,6	sternförmig	22	
59.20		7,5	total zerstört	31	
59.21		8,2	sternförmig	27	
59.22		8	total zerstört	38	
59.23		8,2	total zerstört	27	
59.24	275/300	8,4	total zerstört	24	26/5
59.25		8,4	total zerstört	24	
59.26		8,7	sternförmig	28	
59.27		9	sternförmig	24	
59.28		8	sternförmig	30	
59.29*	300/335	8,3	sternförmig	35	29/3
59.30*		8,5	total zerstört	27	
59.31*		9,2	quer	24	

\*Stark gesintert

Allerdings wurde trotz der niedrigeren Auszugskräfte neben dem normalen sternförmigen Ausriss in vielen Fällen auch ein völliges Versagen des Betonsteines als Ursache festgestellt. Offensichtlich spielen hier Randbedingungen bei der Herstellung der Prüfkörper eine entscheidende Rolle. Gegenwärtig soll abgeklärt werden, ob diese Problematik durch Einsatz größerer Prüfkörper lösbar ist.

In Abb.4.32 sind die Last-Verschiebungskurven des Härtungssystems Novolak 2/Hexa (90/10) mit 50 Gew.-% Modellgips schematisch dargestellt. Das Last-Verschiebungsverhalten hängt wesentlich von der Steifigkeit und der Klebekraft des Mörtels ab. Bei hoher Klebekraft und steifem Mörtel weisen die Dübel ein annähernd elastisches Verhalten bis nahe zur Höchstlast auf. Das Nachbruchverhältnis hängt davon ab, in welcher Fuge der Verbund versagt. Tritt das Versagen zwischen Beton und Mörtel auf, dann wird der Mörtelkörper durch das raue und wellige Bohrloch gezogen. Dabei entstehen Reibungskräfte. Ist die Klebekraft geringer als die Reibungskraft zwischen Mörtel und Bohrlochwand, wird nach Überschreiten der Klebekraft der Mörtelkörper durch das Bohrloch gezogen, und die Höchstlast wird bei relativ großen Verschiebungen erreicht [1]. In diesem Fall (Abb. 4.32) ist das Verhältnis zwischen Klebekraft und Höchstlast relativ hoch.



**Abb.4.32:** Last-Verschiebungskurven für die Masse Novolak2/Hexa(90/10) mit 50 Gew.-% Modellgips, Vollanker M11/Bohrloch M12/ $h_{ef} = 100$  mm

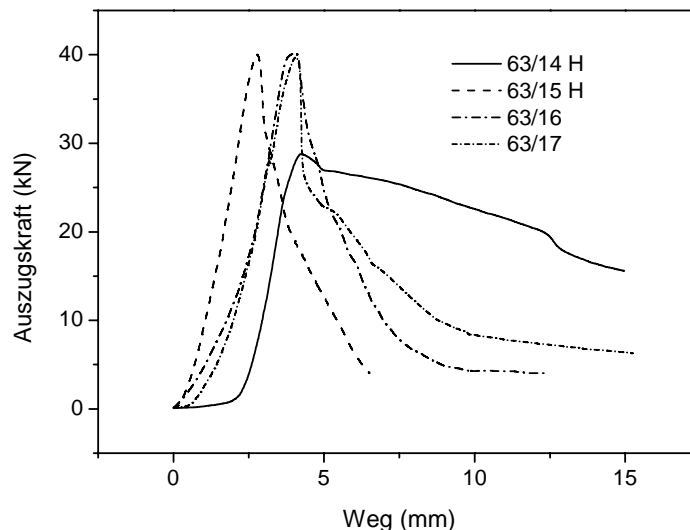
#### Erhöhung des Stuckgipsgehaltes auf 60 Gew.-%

Um abzuklären, ob durch eine weitere Erhöhung des Füllstoffgehaltes eine weitere Erhöhung der Auszugskraft realisierbar ist, wurden reaktive Massen mit 60 Gew.-% Modellgips hergestellt. Um eine bessere Haftung zwischen dem Beton und der Befestigungsmasse zu realisieren, wurde zusätzlich eine Hinterschneidung im Bohrloch eingebracht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.18 zusammengefasst.

**Tab. 4.18:** Ergebnisse der Auszugsversuche für das System Novolak2/Hexa (90/10) mit 60 Gew.-% Modellgips unter Variation der  $T_{Härt}$ , Vollanker M11/Bohrloch M12/ $h_{ef} = 100$  mm /Applikationsmittel: Schlagbohrmaschine

	$T_{Härt.}$ Schaft/Spitze °C	Applikation	Bemerkung/ Stein	Auszug (kN)
63.14	260/330	Hinterschneidung	quer+sternförmig	29
63.15		Hinterschneidung	total zerstört	40
63.16		geringere Tiefe (30 mm)	total zerstört	40
63.17		geringere Tiefe (50 mm)	total zerstört	40
63.18	300/335	Probleme beim Applizieren	sternförmig	30
63.19			sternförmig	34
63.20			quer+sternförmig	40

Bei Einsatz von 60 Gew.-% Modellgips wurden auf diese Weise schon deutlich höhere Werte erreicht. Der Nachteil ist, dass die Viskosität der Proben deutlich gestiegen ist, sodass eine Applikation bei  $T_{\text{Härt}} 300/330\text{ °C}$  (Schaft/Spitze) schwer zu realisieren war. Das Einbringen von Hinterschneidungen im Bohrloch führte zu keiner deutlichen Verbesserung der Auszugswerte. In Abb. 4.33 sind die Last-Verschiebungskurven des Härtungssystems mit 60 Gew.-% Modellgips dargestellt.



**Abb. 4.33:** Last-Verschiebungskurven von Härtungssystem Novolak 2/Hexa(90/10) mit 60 Gew.-% Modellgips, Vollanker M11/ Bohrloch M12/ $h_{\text{ef}} = 100\text{ mm}$

Bei der Probe 63.14 ist ein Versagen zwischen Mörtel und Bohrlochwand festzustellen. In diesem Fall ist die Verbundfestigkeit zwischen Mörtel und Bohrlochwand höher als die Reibungskräfte. Die Auszugskurven von weiteren Versuchen zeigen überraschenderweise einen vollständigen Kraftverlust sofort nach Erreichen des Maximalwertes. Bei den Proben 63.15, 63.16, 63.17, die eine Verbundfestigkeit von 40 kN aufweisen, sind die Steine komplett zerstört. Deshalb ist es bisher nicht möglich, schlüssige Aussagen zur tatsächlichen Festigkeit des Verbundes Anker/Polymermaterial/Substratwand zu treffen. Der Einsatz von Prüfsteinen höherer Betongüte wurde inzwischen verworfen, da die bisher verwendete Güte laut DIN auch die Basis für Zulassungsversuche darstellt. Für die durch den Betonhersteller zum Teil variabel eingestellte Körnung wurde inzwischen eine Festlegung getroffen.

Das Einbringen einer Hinterschneidung im Bohrloch führte bisher zu keiner deutlichen Verbesserung der Auszugswerte.

### Ersatz des Modellgipses durch Stuckgips

Aus Kostengründen wurde ein Ersatz des verwendeten Modellgipses (Wassergehalt ~ 5 Gew.-%) durch handelsüblichen Stuckgips (Wassergehalt: 6,5 Gew.-%) realisiert. In Tabelle 4.19 werden die Auszugsversuche für das geknetete Material Novolak 2/Hexa (90/10) mit 50 Gew.-% Gipsfüllstoff (Modellgips und Stuckgips), Sinterung 110 °C/10 min, verglichen.

**Tab. 4.19:** Ergebnisse der Auszugsversuche unter Variation des Gipsfüllstoffes (Modellgips M und Stückgips S), Vollanker M11/Bohrloch M12/ $h_{ef} = 100$  mm/Applikationsmittel: Schlagbohrmaschine

	Schaft/ Spitze (°C)	EW (g)	Vorbereitung der Probe	Zustand des Steins	Max. Auszug (kN)
59.38 S	350/350	8,7	leicht gesintert	quer	37
59.39 S		8,3	leicht gesintert	quer	35
59.40 M		8,4	kompr. gesintert	quer	30
59.41 M		8,1	kompr. gesintert	total zerstört	37
59.42 M		8	kompr. gesintert	total zerstört	43
59.43 S*		8,2	leicht gesintert	total zerstört	45*

\*Vorvernetzung im Knetter/ $T_g$  70 °C

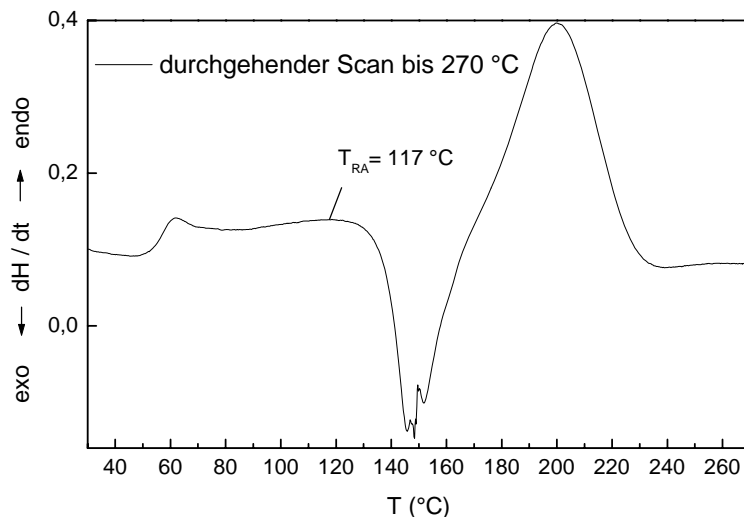
Die Ergebnisse aus Tabelle 4.19 ermöglichen folgende Aussagen:

- ein Einsatz des anfangs verwendeten Modellgipses ist unkritisch und wirkt sich nicht nachweislich auf die resultierende Verbundfestigkeit aus,
- ein vorkondensiertes Material mit  $T_g$  70 °C hat eine positive Auswirkung auf die Verbundfestigkeit (Auszugswert 45 kN),
- die Eigenschaften ( $T_g$ ) der Masse während des Herstellungsprozesses in Schmelze sind sehr stark vom Temperaturprofil abhängig.

### Thermische Reaktivität des Systems Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) mit 50 Gew.-% Stuckgips

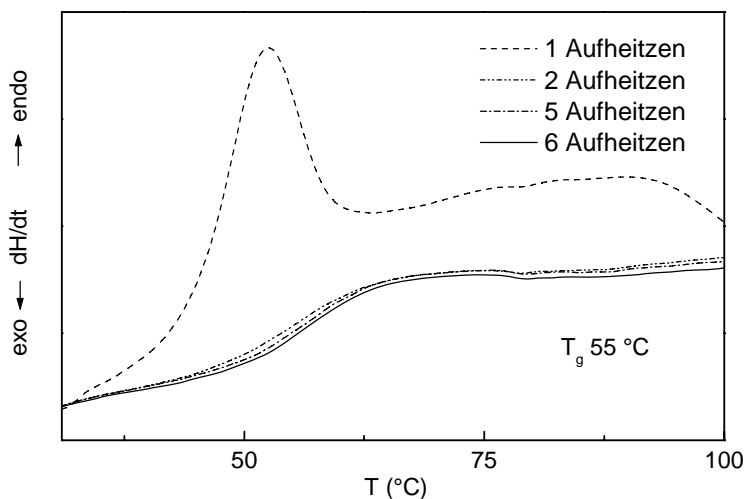
Bei den Untersuchungen der Sinterkörper, die bei 110 °C 10 min im Trockenschrank hergestellt worden sind, wurde eine Veränderung des  $T_g$  (Vorvernetzung) im Material festgestellt. Die dynamischen Untersuchungen des Systems Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) mit 50

Gew.-% Stuckgips (Abb. 4.34) im DSC 204 Phoenix-Netzsch im Temperaturbereich von 30-270 °C bei einer Aufheizrate von 10 K/min zeigen, dass der Beginn der Reaktion ( $T_{RA}$ ) bei ca. 117 °C liegt.



**Abb. 4.34** Dynamische DSC-Untersuchungen des extrudierten Systems Novolak 2/Hexa (90/10Gew.-%) mit 50 Gew.-% Stuckgips bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min

Die Härtungsreaktion ist vom Temperaturprofil und von der Zeit sehr stark abhängig. Mehrere Aufheizkurven bis 100 °C weisen in Abb. 4.35 keine Veränderung des Glasübergangs auf.



**Abb. 4.35** Thermische Reaktivität des extrudierten Systems Novolak 2/Hexa (90/10Gew.-%) mit 50 Gew.-% Stuckgips bei 100 °C

Wenn das System nur kurzzeitig (2 min) aufgeheizt wird, findet bei 100 °C keine Reaktion statt. Nach 10 Minuten isothermen Aufheizens bei 100 °C fängt die Reaktion langsam an. Um eine Veränderung des  $T_g$  des Systems zu vermeiden, wurde ab diesem Zeitpunkt die Herstellung der Sinterkörper im Trockenschrank (TS) bei 100 °C in nur 10 Minuten realisiert.

Daraus resultiert für die Extrusion bzw. einen angedachten Spritzgießprozess, dass die Temperatur der Schmelze keinesfalls > 100 °C sein sollte. Für stabile und reproduzierbare  $T_g$  - Werte werden Temperaturen zwischen 90–95 °C empfohlen. In jedem Fall sind jedoch die Verweilzeiten zu beachten.

#### **4.3.2.6.5 Applikationsuntersuchungen nach Standardmaßen: Stahlanker M12/Bohrloch M14/Applikationstiefe 110 mm**

Bis jetzt sind die Applikationsversuche mit einem auf Ø11 mm abgedrehten Anker bei Bohrungs-Ø 12 mm durchgeführt worden, was nicht dem Standard entspricht. Auf diese Art war es möglich, die notwendige Energie zum Aufschmelzen, sowie des Durchhärtens der chemischen Masse zu reduzieren (Die Schichtdicke der chemischen Masse ist auf 1mm verringert worden). Die Ergebnisse haben gezeigt, dass zur Befestigung in Vollbaustoffen eine dünnere organische Schicht im Verbund Anker/vernetzte Masse/Bohrlochwand von Vorteil ist. Die Standardanker mit den Abmessungen M6, M8, M10, M12, M16 mit den entsprechenden Bohrmassen M8, M10, M12, M14 wurden aus Kostengründen bevorzugt. Deshalb sind Applikationsuntersuchungen nach Standardmassen für Vollanker M12/Bohrloch M14/ $d_{ef} = 110$  mm durchgeführt worden. Die Applikation erfolgte mit dem extrudierten Material, das einen  $T_g$  von 56 °C aufwies. In der Tabelle 4.19 sind die Ergebnisse der Auszugsversuche für das System Novolak 2/Hexa (90/10 Gew.-%) mit 50 Gew.-% Stuckgips unter Variation der Härtungstemperatur dargestellt. Die ermittelten Auszugswerte liegen deutlich unter den Werten, die mit dem abgedrehten Anker M11 erreicht wurden. Aufgrund der doppelt so hohen Materialschichtdicke des Composites ist das Befestigungsmaterial die Schwachstelle (keine Steinschädigung nach Auszugsversuchen). Offensichtlich reicht die Wärmekapazität des Ankers nicht aus, um eine genügend hohe Vernetzung bzw. eine gute Adhäsion des Materials im Betonsubstrat zu erreichen. Eine weitere Erhöhung der  $T_{Härt}$  auf 370 bzw. 400 °C Bodentemperatur im Muffelofen hat die Auszugswerte nicht wesentlich verbessert.

**Tab. 4.19** Ergebnisse der Auszugsversuche des extrudierten Materials (Sinterkörper - 10 min bei 100 °C im TS) unter Variation der  $T_{\text{Härt}}$  für Vollanker M12/Bohrloch M14/ $h_{\text{ef}} = 110$  mm

Luft/Boden Temperatur (°C)	Applikation	Min. Auszug (kN)	Max. Auszug (kN)
280/320	Schlagbohrmaschine	22	30
300/370	Bohrhammer 1	18	37
	Bohrhammer 2	16	32
330/400	Bohrhammer 1	14	39
	Bohrhammer 2	12	23

Bohrhammer 1: Schlagfunktion erzeugt durch Anpressen/(Metabo)

Bohrhammer 2: Schlagfunktion eigenständig (ohne Anpressen)/BBH 5201

Einen Einfluss auf die Auszugsfestigkeit des Systems haben offensichtlich auch die verwendeten Applikationsmittel (Schlagbohrmaschine, Bohrhammer). Bei Bohrhammer 1 (Metabo UHE 28 Multi,  $n_1 = 950/\text{min}$ ,  $n_2 = 2600/\text{min}$ ) wird die Schlagfunktion erst durch Anpressen erzeugt während bei Bohrhammer 2 eine eigenständige Schlagfunktion (ohne Anpressen) existiert. Es wurde festgestellt, dass Bohrhammer 2 bei Ankertemperaturen  $> 300$  °C im Muffelofen (Lufttemperatur 300 °C entspricht 370 °C Bodentemperatur) nicht geeignet ist. Bei höheren Temperaturen läuft die Vernetzungsreaktion sehr schnell ab, sodass die eigenständige Schlagfunktion des Bohrhammers das gebildete Netzwerk mechanisch zerstört. Bei niedrigeren Ankertemperaturen werden auch mit Bohrhammer 2 hohe Auszugswerte realisiert (275 °C Ankertemperatur im Muffelofen).

Um das Problem mit der unzureichenden Energie für die angedachten Schichtdicken von 1 mm für die angesprochenen Bereiche zu lösen, wurden 2 Wege vorgeschlagen:

1. Definierte Vorvernetzung des Ausgangsmaterials (Es wurden im Trockenschrank Vorkondensate mit einem Glasübergang von 60, 63, 65 und 70 °C hergestellt. Weitere Untersuchungen, welchen Einfluss diese unterschiedlich vorvernetzten Composite auf die Verbundfestigkeit des Systems haben, wurden durchgeführt).
2. Herstellung der Hohlrohlinge (Sinterkörper).

### Definierte Vorvernetzung des Ausgangsmaterials

Eine charakteristische und technisch außerordentlich wichtige Eigenschaft der Phenolharze ist ihre Härbarkeit. Die Reaktionsvorgänge lassen sich auf einer beliebigen Stufe der Harzherstellung abbrechen und später weiterführen. In welchem Stadium der Harzbildungsprozess



unterbrochen wird, hängt dabei allein vom jeweiligen Verwendungszweck der Masse ab. Zum Beispiel werden bei der Herstellung der Phenolharz-Pressmassen die Harze soweit vorkondensiert, dass sie in der Endphase möglichst schnell zur Resitform härten, andererseits müssen sie in der Hitze so fließfähig sein, dass sie beim Einbringen in die heiße Form diese unter dem zur Anwendung kommenden Druck restlos ausfüllen.

Die bisherigen Ergebnisse erlauben keine eindeutigen Aussagen darüber, ob ein gewisser Vorvernetzungsgrad des Materials Voraussetzung für hohe Auszugswerte ist bzw. welches Temperaturprofil der Anker aufweisen muss, um eine ausreichende/vollständige Vernetzung des Materials zu ermöglichen. Um eine Verkürzung des Härtungsprozesses unserer Befestigungsmasse zu realisieren und das Problem mit der unzureichenden Energie für die Härtung zu lösen, wurde das Ausgangsmaterial ( $T_g$  56 °C) im Trockenschrank auf einen Glasübergang von 60, 63, 69 und 73 °C vorkondensiert. Es wurden Applikationsversuche von Vollankern M11/Bohrung M12/ $h_{ef} = 100$  mm (siehe Tab. 4.20) und von Vollankern M12/Bohrung M14/ $h_{ef} = 110$  mm mit diesen Vorkondensaten durchgeführt.

**Tab. 4.20** Einfluss des Vorvernetzungsgrades auf die Verbundfestigkeit des Systems Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Stuckgips,  $T_{Härt.}$  350/350 °C (Spitze/Schaft)

$T_g$	Vorbereitung der Proben	Applikationsmittel	Max. Auszug (kN)	Mittelwert (kN)/ Probenanzahl
55	Extrudiertes Material	Schlagbohrmaschine	38	34/10
63	Vorvernetzung im TS	Bohrhammer Metabo	43	38/12
65			37	36/2
69			43	40/3
73	Vorvernetzung im Knetter		44	38/5

Es hat sich herausgestellt, dass bei den abgedrehten Ankern M11 der Einsatz von vorkondensierte Materialien mit  $T_g > 60$  bei einer Vorerwärmung des kompletten Ankers auf 350 °C vorteilhaft ist. Bei der Herstellung der Rohlinge aus dem vorkondensierten Material mit einem  $T_g > 63$  sind Schwierigkeiten aufgetreten. Es konnte kein deutlicher Schmelzbereich festgestellt werden. Dadurch wurde auch die Applizierbarkeit der Proben immer schlechter, sodass in vielen Fällen die angestrebte Applikationstiefe nicht erreicht wurde.

Bei den Applikationsversuchen von Standardmassen Vollanker M12/Bohrung M14/ $h_{ef} = 110$  mm hat eine Vorvernetzung der Befestigungsmasse die Verbundfestigkeit nicht wesentlich verbessert. Aufgrund der doppelt so hohen Materialschichtdicke des Composites ist das Befestigungsmaterial die Schwachstelle (keine Steinschädigung nach Auszugsversuchen).

## Herstellung der Hohlrohlinge

Das Hauptproblem, das in Zusammenhang mit der Applikation nach Standardmassen der reaktiven Masse zu lösen war, stellte die Einbringung der zur Aushärtung ausreichenden Energie für die Schichtdicken von 1 mm dar. Das Problem sollte durch eine Herstellung der Hohlrohlinge gelöst werden. Die Beschriftung dieser Herstellung ist in Abschnitt 5.2.8 gezeigt. Es wurden Applikationsversuche im Beton mit den Hohlrohlingen durchgeführt. Für die Herstellung der Hohlrohlinge wurde extrudiertes ( $T_g$  54 °C) und vorvernetztes ( $T_g$  60–61 °C) Material verwendet. Welchen Einfluss die Vorvernetzungsgrade auf die Verbundfestigkeit des Systems haben, wird in der Tabelle 4.21 gezeigt.

**Tab. 4.21:** Einfluss des Vorvernetzungsgrades auf die Verbundfestigkeit des Systems Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Stuckgips,  $T_{Härt.}$  350/350 °C (Spitze/Schaft) für Vollanker M12/Bohrloch M14/ $h_{ef}$  = 110 mm, Applikationsmittel: Bohrhämmer (Metabo)

$T_g$ (°C)	Vorvernetzung der Proben	Minimalwert (kN)	Maximalwert (kN)	Mittelwert (kN)/ Anzahl der Werte
Hohlrohlinge Außen Ø 13 mm				
61	10 min/110°C im TS	39	42	41/3
Hohlrohlinge Außen Ø 12 mm				
54	Keine (Extr. Material)	19	29	23/7
60	10 min/110 °C im TS	21	46	36/20

Aus der Tabelle kann man folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Durch die Anwendung der Hohlrohlinge (Sinterkörper) hat sich die Verbundfestigkeit der Befestigungsmasse wesentlich verbessert.
2. Eine Vorvernetzung des Ausgangsmaterials ( $T_g$  60–61 °C) ist für hohe Auszugswerte notwendig.
3. Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit zeigen, dass nach 20 Versuchen ein Mittelwert von 36 kN berechnet worden ist. Der Maximalwert liegt bei 46 kN und der Minimalwert beträgt 21 kN. Dabei wurden 15 Versuche mit Werten > 30 kN festgestellt.

In Abb.4.36 ist das Bruchbild eines applizierten Ankers nach dem Auszugsversuch (46 kN) dargestellt. Der ermittelte Wert ist auf eine vollständige und regelmäßige Benetzung des An-

kers bei der Applikation zurückzuführen. Vorteilhaft ist auch, dass das Material sich nicht an der Spitze angesammelt hat.



**Abb. 4.36:** Bruchbild eines mit Hohlrohling applizierten Vollankers M12/Bohrloch M14/ $h_{ef} = 110$  für das System Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Stuckgips ( $T_{Härt.}$  350/350 °C - Spitze/Schaft) mit einem Auszugswert von 42 kN

Bis zu diesem Moment wurde die Befestigungsmasse erst nach dem Auszugversuch analysiert und die Aushärtung der Masse am Anker bestimmt. Dabei wurde das nach der Aushärtung gebildete Netz im System durch Auszugskräfte (bis zum 46 kN) zerstört. Um diese zusätzlichen Auszugskräfte zu vermeiden, wurde eine neue Methode getestet. Durch eine mechanische Zerstörung des Steines wurde der Anker mit der Masse vom Stein getrennt. Die genaue Beschreibung dieser Test-Methode wird in Abschnitt 5.2.9 erläutert.

Um den Aushärtungszustand des Systems nach der Aushärtung im Stein genau zu bestimmen, wurden von dem auf diese Art abgetrennten Anker (ohne Auszugskräfte), 3 Proben (Spitze, Mitte und Schaft) der vernetzten Duromermasse separiert. Die ausgehärtete Masse wurde mittels Perkin-Elmer DSC 7 nach einem definierten Stufenaufheizprogramm untersucht. Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen sind in der Tabelle 4.22 zusammengefasst. Das Aufheizen im Perkin-Elmer DSC 7 wurde mit 10 K/min realisiert und das Abkühlen mit 80 K/min durchgeführt.

Beim ersten Aufheizen von 30 bis 110 °C ist der Relaxationspeak an allen 3 Stellen (Spitze, Mitte und Schaft) zu erkennen. Nach 2 Minuten isothermen Haltens bei 110 °C und durch das Abkühlen mit 80 K/min auf 30 °C ist beim zweiten Aufheizen bis 120 °C der Glasübergang bei 65 °C nur bei der Probe an der Spitze des Ankers deutlich erkennbar. Danach ist an der Spitze der Fortgang der exothermen Härtingsreaktion bei Temperaturen von > 130 °C er-

kennbar (sichtbar am signifikanten  $T_g$ -Anstieg nach der jeweiligen Behandlung). In der Mitte und am Schaft ist wegen der Überlagerung der Verdampfung von Kristallwasser aus dem Gips-Füllstoff (endothermer Peak) keine  $T_g$ -Bestimmung möglich. Weitere Schlussfolgerungen können wie folgt zusammengefasst werden:

- An allen 3 Stellen hat eine Vernetzung des Materials stattgefunden (Der  $T_g$  des Ausgangsmaterials betrug 61 °C). Im Unterscheid zur der Spitze ist die Vernetzungsreaktion im mittleren und oberen Bereich des applizierten Ankers im Stein schon sehr weit fortgeschritten.
- Nach einem Aufheiz-Scan bis 200 °C hat das System an allen Stellen einen  $T_g$  von ca. 170 °C. Erst nach 250 °C ist die vollständige Aushärtung realisiert (kein Glasübergang mehr vorhanden).
- Eine vollständige Aushärtung ist für eine hohe Verbundfestigkeit nicht vorteilhaft bzw. erforderlich.

**Tab. 4.22:** Reaktivität des Systems nach der Aushärtung

Aufheizen bis	Spitze		Mitte 2		Schaft	
	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/gK)	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/gK)	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/gK)
110	Relax.	-	Relax.	-	Relax.	-
120	65	0,22	Endoth.	-	Endoth.	-
130	66	0,22	Endoth.	-	Endoth.	-
140	67	0,28	Endoth.	-	Endoth.	-
150	77	0,29	Endoth.	-	Endoth.	-
160	Endoth.	-	Endoth.	-	Endoth.	-
170	Endoth.	-	Endoth.	-	Endoth.	-
180	Endoth.	-	Endoth.	-	Endoth.	-
200	155	0,32	Endoth.	-	Endoth.	-
250	170	0,17	173	0,2	170	0,15
250	-	-	-	-	-	-



Relax. - mit Relaxation

Endoth. - Endothermer Peak (keine  $T_g$ -Bestimmung möglich wegen Überlagerung durch Reaktionswasser)

Entnahme an 2 unterschiedlichen Stellen in der Mitte:

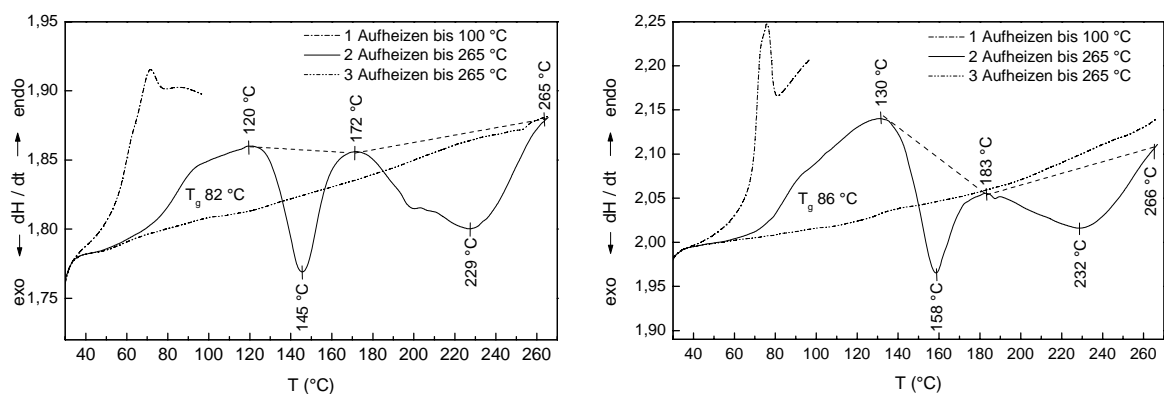
Mitte 1: Schicht zw. Stein und Befestigungsmasse -  $T_g$  65 °C

Mitte 2: Schicht zw. Befestigungsmasse und Anker

#### 4.3.2.7 Verwendung kommerzieller Vorkondensate

Die Fa. Bakelite stellt für die Gießerei- bzw. Presserei-Industrie unterschiedliche Phenolharz-vorkondensate zur Verfügung. Zwei von diesen Duromerspritzgusstypen PF 6771 und PF 31 wurden gründlich untersucht und als Befestigungssysteme eingesetzt.

Abb. 4.33 zeigt die thermischen Untersuchungen des PF 6771 und PF 31 unter dynamischen Bedingungen im Perkin-Elmer DSC 7 nach einem definierten mehrstufigen Temperatur-Zeit-Programm. Das Aufheizen wurde mit 10 K/min und das Abkühlen mit 80 K/min durchgeführt. Beim ersten Aufheizen von 30 bis 100 °C erkennt man den Relaxationspeak. Nach 2 Minuten isothermen Haltens bis 100 °C und durch das Abkühlen mit 80 K/min auf 20 °C ist beim zweiten Aufheizen der Glasübergang bei 82 °C (PF 6771) und bei 86 °C (PF 31) zu erkennen. Der Beginn der Reaktion liegt bei ca. 120 °C für PF 6771 und bei ca. 130 °C für PF 31. Die Umsetzung von Phenolharz-Formmassen erfolgt in zwei Stufen. In Abb. 4.37 sind die beiden Reaktionsbereiche deutlich mit ihrem Maximum erkennbar.



**Abb. 4.37** Reaktivität in den Phenolharzvorkondensaten PF 6771 (links) und PF 31 (rechts)

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, hat der  $T_g$  der Phenolharzvorkondensate einen relativ hohen Wert. Dadurch war auch kein Schmelzbereich der Proben zu erkennen, was eine Realisierung der Probenvorbereitung durch Sinterkörper nicht ermöglichen konnte. Deshalb wurde die Formteilherstellung über Anteigen mit verschiedenen Lösungsmitteln realisiert. In der Tabelle 4.19 sind die Auszugsversuche für PF 6771 und PF 31 dargestellt. Bei der Applikation wurde bis auf Ausnahmen die vorgesehene Applikationstiefe nicht erreicht. Die ermittelten Auszugswerte lagen deutlich unter den Werten, die mit unseren Massen erreicht wurden.

Durch eine Optimierung der Härtungstemperatur im regelbaren Heizblock [(375/350 °C und 350/350 °C: Schaft/Spitze) und des Applikationsmittels Bohrerhammer Metabo (Schlagfunktio-

nen erzeugt durch Anpressen)] wurde im Prinzip die vorgesehene Applikationstiefe erreicht. Trotzdem sind die ermittelten Auszugswerte im Vergleich mit den Werten unserer Masse relativ niedrig geblieben. Von der Fa. Bakelite sind keine Vorkondensate mit niedrigem  $T_g$  verfügbar.

**Tab. 4.19** Ergebnisse der Auszugsversuche unter Variation der Härtungstemperatur in Abhängigkeit von der Vorbereitung der Proben/Vollanker M11/Bohrloch M12/ $h_{ef} = 100$  mm, Applikationsmittel: Schlagbohrmaschine

	Schaft/Spitze (°C)	Vorbereitung der Proben	$d_{ef}$ (mm)	Max. Auszug (kN)	Zustand des Steins
PF 6771 PF 31	350/375	Alkohol/kalt	90 60	27 20	komplett quer Stein ganz
PF 6771 PF 31		Azeton/100 °C	100 70	20 16	komplett quer Stein ganz
PF 6771 PF 31	250/300	Azeton/kalt	70 50	23 19	komplett quer Stein ganz
PF 6771 PF 31	350/350	NMP*/kalt	100 95	26 25	komplett quer quer

\* NMP-N-Methyl-2-pyrrolidon

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Chemikalien

<u>Bakelite® PF 31</u>	Phenolformmasse, vorwiegend organisch gefüllt, Standard-Formmasse für normale Beanspruchung Werkzeugtemperatur beim Pressen 160–190 °C Härtezeit (pro mm Wandstärke) 20–40 s Bakelite® PF 31 wurde von der Firma Bakelite als Granulat zur Verfügung gestellt. Das Granulat wurde über Anteigen mit verschiedenem Lösungsmittel zur Formteilherstellung verwendet.
<u>Bakelite® PF 6771</u>	Phenolformmasse, organisch gefüllt, glasfaserverstärkt, hohe Dimensionsstabilität bei erhöhter Temperatur Werkzeugtemperatur beim Pressen 160–190 °C Härtezeit (pro mm Wandstärke) 20–40 s Bakelite® PF 6771 wurde von der Firma Bakelite als Granulat zur Verfügung gestellt. Das Granulat wurde über Anteigen mit verschiedenem Lösungsmittel zur Formteilherstellung verwendet.
<u>Bisphenol A</u>	Das Bis-2,2-(4-hydroxy-phenyl)propan wurde von der Firma Fluka bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.
<u>Hexamethylentetramin</u>	Das Hexamethylentetramin wurde von der Firma Riedel-de Haën bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.
<u>Modellgips</u>	Wassergehalt nach Karl Fischer bei 200 °C 6,5 % Korngröße: $d_{96\%} = 90\text{ }\mu\text{m}$ , $d_{52\%} = 20\text{ }\mu\text{m}$ ,

Melaminharz

Melamin-Formaldehyd-Harz wurde von der Firma Fluka (Melamine) bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Phenolharz 8656 F, Phenolharz 8505 F, Phenolharz 0205 DF 04 (Novolake)

wurden von der Firma Bakelite zur Verfügung gestellt und ohne weitere Reinigung eingesetzt

**Tab. 5.1:** Technische Daten der verwendeten Phenolharze

	Novolak 1 (Harz 8656 F)	Novolak 3 (Harz 8505 F)	Novolak 2 (Harz 0205 DF 04)
Viskosität Platte-Kegel	200 mPa.s (100 °C)	650 mPa.s (100 °C)	350 mPa.s (150 °C)
Schmelzbereich	~ 40 °C	~ 43 °C	70–80 °C
Phenol - Fraktion	< 0,1 %	< 0,14 %	< 0,1 %
Anzahl Phenol Einheiten (theoretisch)	3,6	3,9	8,2
Wassergehalt nach Karl Fischer	0,13 %	0,08 %	0,12 %
$M_w$	382 g/mol	414 g/mol	878 g/mol
Dichte	1,177 g/cm <sup>3</sup>	1,170 g/cm <sup>3</sup>	1,246 g/cm <sup>3</sup>

Stuckgips

Wassergehalt nach Karl Fischer bei 200 °C      5 %  
 Korngröße:  $d_{89\%} = 90 \mu\text{m}$ ,  $d_{55\%} = 32 \mu\text{m}$

## 5.2 Probenpräparation

### 5.2.1 Präparation der Proben für die Voruntersuchungen

Die Probenpräparation erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen:

a) Das getrocknete niedermolekulare Harz wurde in einem Kolben im Wasserbad ( $T < 90 \text{ °C}$ ) gerührt und geschmolzen. Anschließend wurde die Masse noch im warmen Zustand (zäh) auf dem temperierten Heiztischmikroskop auf einen Objektträger aufgetragen und mit

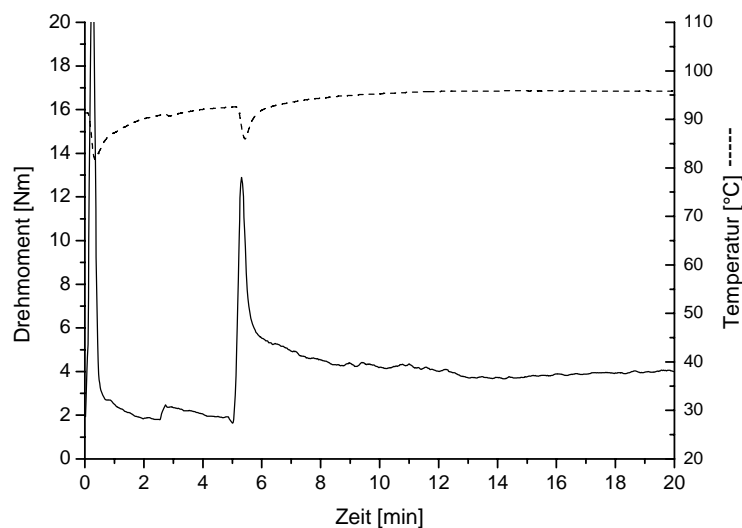


einem weiteren Objektträger abgedeckt. Es wurde der Zeitraum bis zur Verfestigung der Masse bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

b) Das getrocknete höhermolekulare Harz wurde mit Hexa in Methanol gelöst. Die Entfernung des Methanols erfolgte am Vakuumrotationsverdampfer bei 40 °C. Die hellgelbe honigartige Masse wurde ebenfalls zwischen zwei Objektträgern aufgetragen und auf dem Heiztischmikroskop bei verschiedenen Temperaturen analysiert.

### 5.2.2 Präparation der Proben im Laborkneter

Alle reaktiven Mischungen wurden mit einem Laborkneter des Typs Rheomix (50 cm<sup>3</sup> Kammer) der Firma Haake hergestellt. Die Knetertemperatur wurde in Abhängigkeit vom verwendeten Phenolharz auf 50 °C (Novolak 1 und Novolak 3/ $T_m \sim 40$  °C) bzw. 90 °C Novolak 2/ $T_m$  70–80 °C) eingestellt. In einem ersten Schritt wurde zunächst das reaktive Bindemittel (Harz und Hexa) bei einem Drehmoment von 80 U/min homogenisiert. Nach einer Reduzierung des Drehmoments auf 50 U/min erfolgte die Zugabe des Füllstoffes. Danach wurden die Proben mindestens 15 Minuten bis zur Konstanz des Drehmoments geknetet. In Abb. 5.1 ist exemplarisch eine Kneterkurve mit dem Temperaturverlauf in der Schmelze für das System Novolak 2/Hexa (95/5) mit 50 Gew.-% Millisil W6 dargestellt. Nach Abkühlung wurden die Proben unter Stickstoff in einer Labormühle gemahlen.

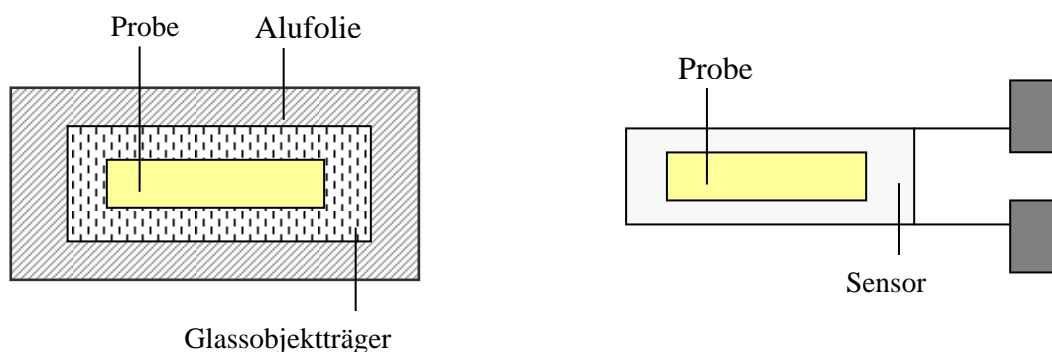


**Abb. 5.1:** Temperaturverlauf und Drehmomentkurve der Probe GKEW2 F6\_50-5 während der Präparation der reaktiven Masse im Haake-Kneter

### 5.2.3 Probenpräparation für die Leitfähigkeituntersuchungen

Nach Versprühen der Probe in flüssigem Stickstoff wird die Probe vermahlen. Anschließend wird eine definierte Menge in die Öffnung eines Glasobjektträgers eingelegt (Abb. 5.2/links). Danach erfolgt das Aufschmelzen der Probe auf einer Heizplatte bei 100° C. Nach Abkühlen des Probenkörpers wird die Aluminiumfolie entfernt und die Schichtdicke der Probe vermessen. Der Leitfähigkeitssensor (Abb. 5.2/rechts) wird auf den Heiztisch des Gelnorm-Gerätes aufgeklebt. Nach Erreichen und Konstanz der Messtemperatur von z.B. 160° C wird die Probe mittels einer Pinzette auf den Sensor appliziert und die Messung gestartet.

Die relativen Leitwerte der Proben wurden sowohl in ungefüllten als auch in gefüllten Massen bei zwei verschiedenen Temperaturen (160 und 220 °C) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit verfolgt. Als Endpunkt der Reaktion wurde der Wert ermittelt, bei dem der Kurvenverlauf in die Linearität übergeht. Eine völlige Konstanz der relativen Leitwerte am Endpunkt der Reaktion wurde in keinem Fall beobachtet.



**Abb. 5.2:** Probenpräparation und Applikation auf dem Messsensor

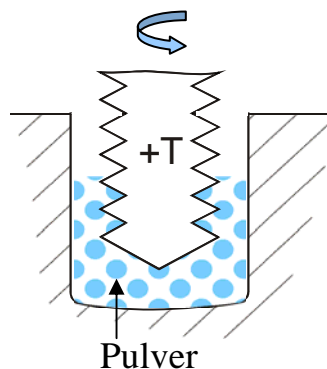
### 5.2.4 Beschichtung eines Hohlankers

Das Werkzeug besteht aus einer Teflonhülse, die am unteren Ende ein Gewinde hat. Auf das Gewinde wird eine Kupferkappe geschraubt. Sie dient als Deckel und zur Realisierung des Wärmeübergangs. In die geschlossene Teflonhülse werden, je nach Durchmesser der Hülse (11,7 mm, 14 mm), 4–6 Gramm der reaktiven Masse eingefüllt. Danach wird auf den Hohlan- ker eine Führungshülse geschraubt. Die Teflonhülse und der Hohlan- ker werden in den auf

100 °C temperierten Wärmeschrank gestellt. Nach 10 Minuten wird die Probe aus dem Wärmeschrank genommen. Beide Teile werden mit der Handspindelpresse ineinander gedrückt und bei Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird der beschichtete Anker mit Hilfe von Durchschlagbolzen aus der Teflonhülse entfernt.

### 5.2.5 Applikation von Vollankern

Die Applikation von Vollankerstangen wurde auf folgende Weise realisiert:



Eine definierte Menge der gemahlenen Probe wird ins gereinigte Bohrloch (s. Kapitel 4.3.1.2) eingefüllt. Der Vollanker, der im Muffelofen vorher auf 220 oder 250 °C temperiert wurde, wird mit Hilfe eines Bohrschraubers bis zur erforderlichen Setztiefe eingetrieben. Die zur Aushärtung der Befestigungsmasse benötigte Energie wird über den heißen Vollanker eingebracht. Die Reaktion läuft sofort nach dem Schmelzen der Masse ab. Das Verbundsystem ist innerhalb von maximal 5 Minuten fest.

### 5.2.6 Herstellung der härtbaren Masse im Doppelschneckenextruder ZSK 30 (Werner & Pfleiderer)

Vor der Extrusion erfolgte eine mechanische Vormischung der Komponenten im MTI-Premixer. Die Extrusion erfolgte zunächst bei einer Drehzahl von 100 U/min und einem Durchsatz von 5kg/h (Probe1). Die Maximaltemperatur der Schmelze während der Extrusion betrug 100 °C. Es zeigte sich, dass eine rein mechanische Vormischung der relativ groben Komponenten zu Entmischungserscheinungen im Dosiertrichter führte, die Inhomogenitäten im Extrudat zur Folge hatten. Deshalb wurde für weitere Versuche das grobe Harzgranulat (Granulatgröße bis ca. 15 mm) vor der mechanischen Mischung vermahlen. Weitere Proben wurden dann außerdem mit höherem Durchsatz von 15 kg/h (Probe 2 und 3) im Extruder homogenisiert. In Abb. 5.3 ist die verwendete Schneckenkonfiguration dargestellt. Die in der Abbildung enthaltene Entgasung der Schmelze nach HZ 2 war nicht erforderlich. Aus der

Abbildung 5.4 wird das Temperaturprofil der Heizzonentemperatur und der Massetemperatur während der Extrusion ersichtlich. In Abhängigkeit von der Temperatur brachten die drei durchgeführten Extrusionen unterschiedliche  $T_g$  der Proben: Extrusion 1 - inhomogen, Extrusion 2 -  $T_g = 55$  (Mittelwert), Extrusion 3 - 57 (Mittelwert)

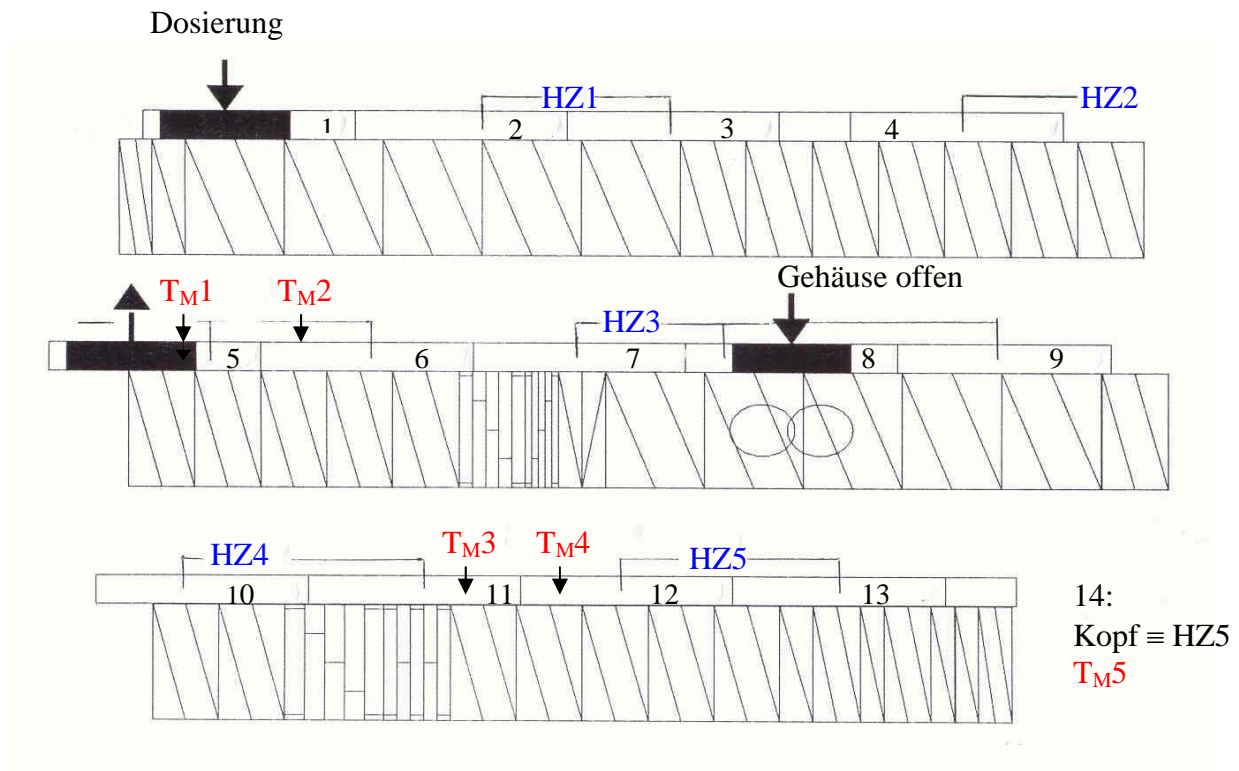


Abb. 5.3: Doppelschneckenextruder ZSK 30/Schnecke 13

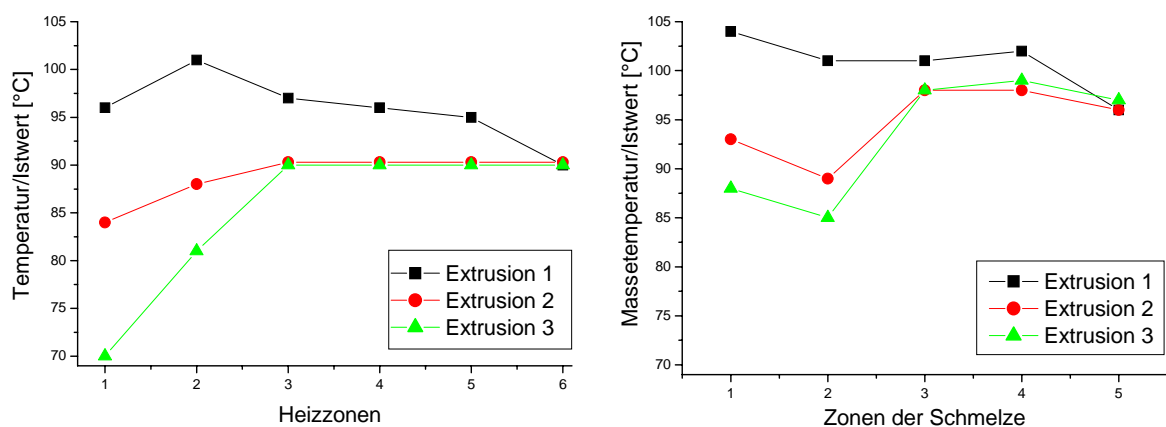
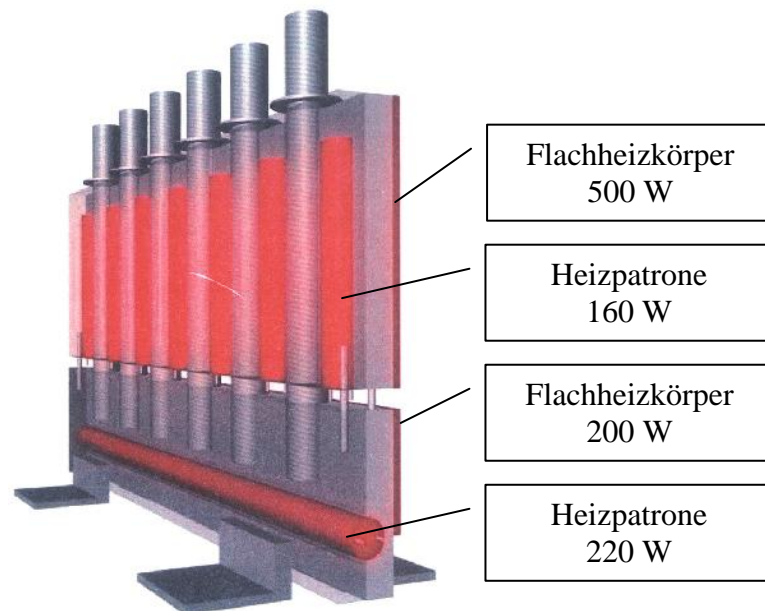


Abb. 5.4: Temperaturprofil der Heizzonen (links) bzw. der Schmelze (rechts) entlang der Schnecke 13

### 5.2.7 Entwicklung eines regelbaren Laborzweikreisregelgerätes

Der Heizblock besteht aus zwei getrennten Heizkreisen zur gleichzeitigen Aufheizung von 6 Ankern (Abb. 5.5). Die Heizleistung lässt sich mittels Schaltern zwischen 1 kW und 3 kW in vier Stufen variieren.



**Abb. 5.5:** Hochleistungslaborofen für die Aufnahme von 6 Ankern

Die Steuerung erfolgt über ein separates Steuergerät mit zwei Regelkreisen. Temperatur-Sollwerte und Temperatur-Istwerte werden über ein spezielles Applikationsprogramm mit einem PC erfasst bzw. bereitgestellt.

Zum Test und zur Optimierung des Aufheizverhaltens von Ankern im Heizblock wurde jeweils ein Baustahl- und ein Edelstahlanker mit drei Thermoelementen präpariert (Abb. 5.6).

Im Speziellen wurden dabei folgende Testversuche realisiert:

- Aufheizzeiten von Baustahl und Edelstahl im vorgeheizten und kalten Heizgerät,
- die Temperaturverteilung im Anker,
- die Homogenität der Aufheizung an den verschiedenen Positionen des Heizblocks,
- Ermittlung der notwendigen Heizleistung,
- das Abkühlverhalten der Anker nach Entnahme.



Steuergerät mit zwei Regelkreisen



Heizblock für die Aufnahme von 6 Ankern

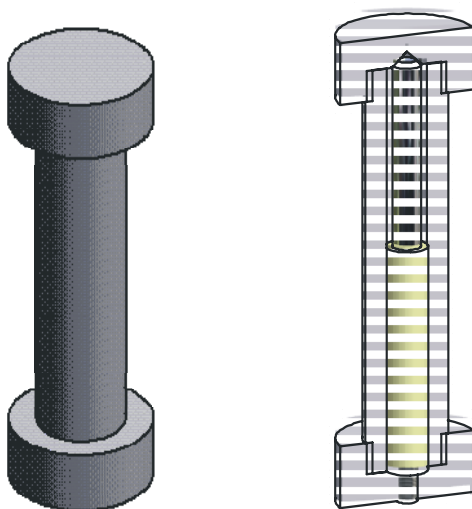


Mit drei Thermoelementen präparierter Messanker

Abb. 5.6: Applikationsgerätetechnik

### 5.2.8 Herstellung der Hohlrohlinge (Sinterkörper)

Die Herstellung von Hohlrohlingen wurde auf folgende Weise realisiert:



Das Werkzeug besteht aus einer Teflonhülse, die an beiden Enden ein Gewinde hat. Auf das untere Gewinde wird eine Teflonkappe mit einem fixierten aus Metall hergestellten 8 mm Dorn geschraubt. In die geschlossene Teflonhülse werden je nach Durchmesser der Hülse (13 mm für die ersten Versuche; später 12 mm) ca. 10 mg des extrudierten und in der Labormühle gemahlenen Materials eingefüllt.

Das obere Gewinde wird mit einer Teflonkappe verschlossen. Das im Werkzeug aufgefüllte pulverisierte Material wurde bei 100 °C im Trockenschrank zum Sintern gebracht. Nach 15 Minuten (Der  $T_g$  der Sinterkörper nach 15 min bei 100 °C bleibt unverändert) wird das Werkzeug aus dem Wärmeschrank genommen. (Dazwischen wurde die Masse durch Pressen verdichtet). Nach dem Abkühlen auf ca. 60 °C wurde der Hohlrohling aus dem Werkzeug ausgeschlagen.

#### **5.2.9 Mechanische Entfernung des Ankers nach der Aushärtung der Masse im Beton**

Es wurden zwei Steine zusammengestellt. In der Mitte, zwischen den beiden Steinen, wurde die Bohrung ausgeführt und wie gewöhnlich mit einem Hohlrohling (Ausgangs  $T_g$  60 °C) bei einer  $T_{Härt.}$  von 350/350 °C (Spitze/Schaft) appliziert. Beide Steine wurden danach mechanisch voneinander getrennt. Nach dem Trennen der Steine wurde der Anker entfernt.

### 5.3 Instrumentelle Analytik

#### DSC-Untersuchungen:

##### Perkin-Elmer DSC 7

Temperaturkalibrierung mit ICTA-Standards Indium und Blei

Diese Messungen erfolgten in gelochten Al-Tiegeln unter Stickstoff als Spülgas. In Abhängigkeit vom erwarteten Schäumungsgrad wurde die Probenmenge zwischen 5 und 10 mg variiert.

Dynamische Untersuchungen: Heizrate 10 K/min

Isotherme DSC:

- Einstellen des Gleichgewichts des Analysensystems:  
30 °C/5 min
- Aufheizen auf die Reaktionstemperatur mit 80 K/min
- Halten der Reaktionstemperatur für 60 Minuten

Stickstoffstrom 1,3 l/h

Spektrenbearbeitung mit Microcal Origin Version 4,10 der Microcal Software Inc.

##### Netzsch DSC 204 Phoenix

Dynamische DSC-Messungen wurden am Netzsch DSC unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

1. und 2. Aufheizen mit einer Heizrate von 10 K/min im Temperaturbereich von –20 bis 220 bzw. 250 °C

##### MDSC (modulierte DSC), DSC Q 1000 von TA Instruments

Temp.-Programm von 10 bis 250 °C

Heizrate 5 K/min (dynamische Untersuchungen)

Amplitude 1K

Periode 20 s

Die Proben wurden jeweils zweimal aufgeheizt, zwischendurch jedoch in den Probensampler zurückgestellt.



Headspace-GC/MS:

Headspace Sampler 7694

Unpolare GC-Säule (HP-5MS) und polare Säule (DB-WAX)  
MSD 5971

alle von Agilent Technologies

Trärgas He 0,5 ml/min

Die Identifizierung der Substanzen wurde mit dem massenselektiven Detektor und Vergleich der MS-Spektren mit einer Bibliothek vorgenommen.

Leitfähigkeitsmessungen:

Gelnorm-DE der Fa. Gelinstrumente AG (Schweiz)

Einsatzbereich-Raumtemperatur bis 250 °C (mit Heizblock)

Betriebsspannung 220V/50Hz od. 110V/60Hz

Temperatur-Regelgerät

Zur Auswertung der Ergebnisse wurde am IPF eine geeignete Analysensoftware entwickelt.

TGA

TGA7 von Perkin-Elmer (Software Pyris 4.01)

Temperatur-Programm von 30 bis 700 °C

Heizrate 10 K/min

Spülgas Stickstoff bzw. Luft

Zugversuche

Universal Zugfestigkeitsprüfmaschine (UPM) der Fa. Rauenstein vom Typ Tiratest 2300.

Diese Maschine ist in der Lage, Auszugskräfte im Messbereich bis 100 kN zu ermitteln.

Prüfgeschwindigkeit – 10 mm/min.

Aufnahmevorrichtung – Eigenbau.

Die Kräfte werden über der Traverse gemessen.

## 6 Zusammenfassung

Gesamtziel war die Erarbeitung von chemischen und anwendungstechnischen Grundlagen als Voraussetzung für die spätere Entwicklung eines qualitativ neuen chemischen Befestigungssystems, in dem die Aushärtung der chemisch reaktiven Komponenten über eine thermisch kontrollierte Reaktion ablaufen soll. Es waren dabei völlig neue chemische und technologische Prinziplösungen zu erarbeiten, die tangierend die Probleme der bekannten kommerziellen Systeme in chemischen Befestigungen lösen. Hauptziel der Arbeiten waren dabei vor allem kurze Härtingszeiten und die Vermeidung von toxischen Verbindungen.

Im Rahmen der Arbeiten wurde über Untersuchungen zur Reaktivität und zur Verbundfestigkeit von reaktiv härtenden Massen auf Basis von Novolak/Hexa bzw. Pulverlackmassen nachgewiesen, dass ein solches neues Befestigungssystem auf der Basis kommerziell verfügbarer Grundstoffe prinzipiell realisierbar ist. Im Vergleich zum Stand der Technik weist das neue Befestigungssystem folgende Vorteile auf:

- Die Befestigungsmasse enthält keine toxischen oder flüchtigen Inhaltsstoffe.
- Die reaktiven Komponenten werden schon homogen vorgemischt eingesetzt. Damit wird eine homogene Netzwerkstruktur im gesamten Verbund garantiert.
- Die homogen vorgemischte Masse ist unter normalen Lagerbedingungen unbegrenzt lagerstabil.
- Das Bindemittel härtet bei Temperaturen  $> 200\text{ °C}$  in weniger als 5 Minuten vollständig aus.
- Das Bindemittelsystem Novolak/Hexa ist selbstschäumend. Der Schäumungsgrad lässt sich über den Hexagehalt einstellen.
- Die feste Konsistenz der Masse bei Raumtemperatur bei Einsatz des Novolak 2 und die hohe Schmelzeviskosität der hochgefüllten Masse ermöglichen außerdem eine Ausweitung der Einsatzgebiete auf Überkopf- und hängende Applikation.
- Das Verbundsystem erreicht sofort nach dem Abkühlen seine maximale Verbundfestigkeit. Damit können die Lasten direkt nach der Applikation befestigt werden.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Befestigungsmasse auf Basis von Phenolharzen haben gezeigt, dass bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $10\text{ K/min}$  Abbauerscheinungen

erst bei Temperaturen  $> 320\text{ }^{\circ}\text{C}$  auftreten. Untersuchungen zur Langzeit-Thermostabilität der Massen sind Voraussetzung für die Wahl optimaler Verarbeitungsparameter.

Umfangreiche Untersuchungen zur Reaktivität und Bruttokinetik unterschiedlich zusammengesetzter Bindemittel bzw. gefüllter Massen wurden auf Basis von dynamischen und isothermen DSC-Untersuchungen sowie über Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Auf Basis dieser Untersuchungen erfolgte die Auswahl geeigneter Massen zur Applikation.

Die Reaktivität des Bindemittels ist im Wesentlichen unabhängig vom Hexagehalt. Im Vergleich zum ungefüllten Bindemittel wird in gefüllten Massen durch den besseren Wärmeübergang generell ein schnelleres Ablaufen der Vernetzungsreaktion festgestellt. Die Verwendung beschichteter Füllstoffe soll sich zudem positiv auf die Formstabilität der vernetzten Masse durch chemische Kopplung mit dem Bohrlochsubstrat auswirken. Unterschiede zwischen unbeschichteten und beschichteten Füllstoffen können wegen Unzulänglichkeiten der Applikationsmethodik für die Laborapplikation nicht festgestellt werden.

Nach umfangreichen Testreihen wurde eine Duromermasse aus Novolak 2/Hexa (5 Gew.-%) und 50 Gew.-% Füllstoff Silbond EST als System mit den besten Auszugswerten (max. Wert 47 kN) für Vollanker M11/Bohrloch M12/ $h_e = 100\text{mm}$  und  $T_{\text{Härt.}} = 260^{\circ}\text{C}$  (Lufttemperatur/Muffelofen) favorisiert. Die Applikation der Masse erfolgte in pulverisierter Form und unter nicht streng definierten bzw. nicht streng reproduzierbaren Bedingungen. Das Problem bestand darin, die zur Vernetzung erforderliche Energie in das Bohrloch einzubringen. Dadurch wurde die maximale Verbundfestigkeit nicht über die gesamte Setztiefe des Ankers erreicht. Voraussetzung für verlässliche Aussagen zu dieser Problematik war die Entwicklung eines Laborapplikationsgerätes, das eine direkte und gleichmäßige Einbringung von Energie über einen definierten Zeitraum ermöglicht. Ein solches Gerät, ein Heizblock mit zwei getrennten Heizkreisen zur gleichzeitigen Aufheizung von 6 Ankern, wurde von der Fa. Wünschmann und in Zusammenarbeit mit der Konstruktionsabteilung des IPF entwickelt und von der Werkstatt des Instituts gebaut.

Die Applikation der Duromermasse in feuchten Substraten erforderte, einen feuchtigkeitsabsorbierenden Stoff (Gips) in das Compositmaterial zu integrieren. Ein Ersatz von Quarz durch Gips (Stuckgips: Wassergehalt 6,5 Gew.-%) ist sowohl aus Kostengründen, als auch hinsichtlich einer dadurch resultierenden deutlich geringeren Abrasion der Verarbeitungswerkzeuge

(Extrusion, Spritzguss) von Vorteil. Bei etwas höheren Temperaturen ( $T_{\text{Härt.}} 350/350\text{ }^{\circ}\text{C}$  Schaft/Spitze) werden mit Gips im Vergleich zum quarzgefüllten System vergleichbare maximale Auszugswerte für das Composit Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Gips erreicht. An Stelle eines Einsatzes von gemahlenen Proben wurden definierte Sinterkörper als Modell für spritzgegossene Applikationskörper verwendet. Die Herstellung von Sinterkörpern erfolgte bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{min}$  im Umlufttrockenschrank.

Die Herstellung der Befestigungsmasse (Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50gew.-% Gips) in Schmelze im Doppelschneckenextruder ZSK 30 (Werner & Pfeiderer) unter kontinuierlichen Bedingungen hat eine bessere Homogenisierung der Komponenten erreicht und ist eine Voraussetzung für die Überführung der Herstellung der reaktiven Massen im technischen Maßstab. Das resultierende Extrudat ist niedrig viskos und weist einen  $T_g$  von  $56\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf.

Die Standardanker mit den Abmessungen M6, M8, M10, M12, M16 und den entsprechenden Bohrlochmassen M8, M10, M12, M14, M16 wurden aus Kostengründen bevorzugt. Bei der Applikation mit Standardanker, aufgrund der doppelt so hohen Materialschichtdicke des Composites (im Vergleich zum abgedrehten Anker) ist das Befestigungsmaterial die Schwachstelle (keine Steinschädigung nach Auszugsversuch). Offensichtlich reichte die Wärmekapazität des Ankers nicht aus, um eine genügend hohe Vernetzung bzw. eine gute Adhäsion des Materials im Betonsubstrat zu erreichen. Durch Herstellung von Hohlrohlingen (Sinterkörper) war es möglich, die notwendige Energie zum Aufschmelzen und Durchhärten der chemischen Masse zu reduzieren. Dadurch hat sich die Verbundfestigkeit der Befestigungsmasse wesentlich verbessert (Maximalwert  $46\text{ kN}$  für das System Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Gips,  $T_{\text{Härt.}} 350/350\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Schaft/Spitze), Vollanker M12/Bohrloch M14/ $h_{\text{ef}} = 110\text{ mm}$ , Applikationsmittel: Bohrhammer (Metabo)). Es ist noch zu berücksichtigen, dass durch solche Applikationen eine vollständige und regelmäßige Benetzung des Ankers erreicht worden ist.

Eine definierte Vorvernetzung ( $T_g 60\text{--}63\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) des Ausgangsmaterial ist eine Voraussetzung für hohe und reproduzierbare Auszugswerte. Proben mit  $T_g > 63\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind schlecht zu verarbeiten und weisen Probleme beim Applizieren auf.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die vollständige Aushärtung der Novolake sind sehr stark von der Temperaturkontrolle abhängig. Die Ergebnisse der DSC-Messungen korrelieren mit

den Ergebnissen der mechanischen Prüfung der vernetzten Composite. Die DSC- (nicht-isothermen, isothermen) und MDSC-Untersuchungen haben sich als ein sicheres Verfahren zur Qualitätskontrolle des Aushärtezustands der Befestigungssysteme herausgestellt.

Thermisch vernetzende Pulverlackmassen eignen sich prinzipiell auch für einen Einsatz als Befestigungsmassen. Allerdings ist zu erwarten, dass ein solches chemisches Befestigungssystem aus Kostengründen keine Akzeptanz auf dem Markt findet.

Abschließend ist zu konstatieren, dass mit dem System Novolak 2/10 Gew.-% Hexa/50 Gew.-% Stuckgips nach 5 Minuten Vernetzungszeit bessere Auszugswerte erzielt wurden als mit dem kommerziellen Verbundmörtel KEW-VM 150 nach 45 Minuten Härungszeit. Außerdem sind die festgestellten maximalen Auszugskräfte, die mit dem kommerziellen System erreicht werden, mit denen der neuen Befestigungsmasse vergleichbar.

Das neue chemische Befestigungssystem und das Applikationsverfahren wurden vom Projektpartner KEW zum Patent (DE und PCT) angemeldet.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] R.Eligehausen, R.Mallee; *Befestigungstechnik im Beton-und Mauerwerksbau*, Ernst & Sohn, Berlin (2000)
- [2] Chemofast-ramcord GmbH, Willich-Anrath, *Produktkatalog*
- [3] Chemfil Ltd., Peterborough, GB, *Produktkatalog*
- [4] DE 42 31 161, EP 589 831; Hilti AG (1992)
- [5] DE 41 31 457, US 5,288,767, EP 534201, BASF AG (1991)
- [6] EP 591 803, DE 42 33 429; BASF AG (1992)
- [7] DE 41 11 828, EP 508183, BASF AG (1991)
- [8] DE 39 40 309, Hilti AG (1989)
- [9] EP 0942 178, Jürgen Pannach (1999)
- [10] EP 0661 463, Fischerwerke Artur Fischer GmbH & Co. KG (1994)
- [11] EP 0597 217, Fischerwerke Artur Fischer GmbH & Co. KG (1992)
- [12] F 91 04525, Automobiles Peugeot (1991)
- [13] EP 251 999, Hilti AG (1987)
- [14] DE 3727154, Liebig Heinrich (1987)
- [15] DE 3535251, Hilti AG (1985)
- [16] DE 32 02 541, Kremo Werke Hermanns GmbH & Co KG (1982)
- [17] DE 3304071, Hilti AG (1983)
- [18] DE 2705484, Upat (1977)
- [19] DE 26 25 492, Buchholz, Josef (1977)
- [20] DE 2 222 013, Upat (1972)
- [21] GB 1 382 054, John Vincent Brown and Leonard Louis (1971)
- [22] DE 1952712, Wolter Rudolf (1969)
- [23] WO 00/29498, Fischer-Werke Artur Fischer GmbH & CO. KG (1998)
- [24] DE 36 17 702, Hilti AG (1986)
- [25] DE 35 14 031, EP 199671, Hilti AG (1985)
- [26] JP 11229507, Hayashi Hiroaki (1998)
- [27] US 5,895,186, Giannuzzi Anthony C (1998)
- [28] US 4,642,964 (1984)
- [29] DE 195 10 307; EP 0733781; US 5730557; JP 8284599; Hilti AG (1995)
- [30] EP 508 183, DE 41 11 828; BASF AG (1991)

- [31] DE 195 31 649; EP 761792; US 5 854 305; BASF AG (1995)
- [32] EP 1 441 133, Fischer Artur Werke GmbH (2004)
- [33] EP 534 201, DE 41 31 457, BASF AG (1991)
- [34] EP 591 803, DE 42 33 429; BASF AG (1992)
- [35] US-A 34 297 745
- [36] US-A 3 772 404
- [37] US-A 4618 658
- [38] GB-A 2 217 722
- [39] US 2006/0004127, Wen-Fen Lio (2006)
- [40] EP 0761792, DSM RESINS BV (1995)
- [41] EP 150 555
- [42] EP 199 671
- [43] DE 39 40 138, Hilti AG (1989)
- [44] EP 534 197, DE 41 31 457; BASF AG (1991)
- [45] DE 40 09 998, EP 455 582, US 5,228,913, Hilti AG (1990)
- [46] DE 32 46 602
- [47] DE 32 46 619
- [48] EP 148 280
- [49] DE-OS 28 25 737, 29 31 925, 32 15 932
- [50] EP-A1 00 47 120
- [51] US-PS 40 97 677, 42 99 761
- [52] J. S. Fry, C. N. Merriam und W. H. Boyd; *Amer. Chem. Soc. Symposium Serie 285*, 1141 (1985)
- [53] G. W. Ehrenstein und E. Bittman; *Duroplaste: Aushärtung, Prüfung, Eigenschaften*, Carl Hanser Verlag München Wien (1997)
- [54] H. Much, H. Pasch; *Acta Polymerica* 33, 366 (1982)
- [55] A. Knop, W. Scheib; *Chemistry and Application of Phenolic Resins* - Berlin Heidelberg New York, Springer Verlag (1979); A. Knop, L. A. Pilato; *Phenolic Resins - Chemistry, Applications and Performanc* , Springer Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo (1985); A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop; *Phenolic Resins*, Berlin Heidelberg New York, Springer Verlag (2000)
- [56] K. Hultzs; *Chemie der Phenolharze*, Springer Verlag (1950)
- [57] A. Zampini, R. L. Fischer, J. B. Wickmann; *SPIE*, 85, 1086 (1989)

- [58] M. Hashimoto, T. Iwayanagi, H. Shiraishi, S. Nonogaki; *Polym. Eng. and Sci.* Vol. 26 No. 16, 1090 (1986)
- [59] D. I. Marschall, unpublished report, Union Carbide Corp, N.M. Bilakes, et.al; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol.10, p.44 (1969)
- [60] S. Tonogai und K. Hasegawa; *Polymer Eng. and Sci.*, Vol. 20, No 17, (1980)
- [61] R. Burns, E. W. Orrell; *J. of Mat. Sci.* 2, 72-77 (1967)
- [62] R. T. Conley; *Thermal Stability of Polymers*, Chap. 11 , New York, Marcel Dekker Inc. (1970)
- [63] J. C. Salamone; *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 7, 5035 (1996)
- [64] K. D. Jeffreys; *British Plastics*, April, (1963)
- [65] W. M. Jakson, R. Conley; *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, pp. 2163 (1964)
- [66] T. S. Carswell; *Phenoplaste: Their Structure, Properties and Chemical Technology*, New York (1947)
- [67] M. Hanabata, Y. Uetani, A. Furuta, J. Vac; *Sci. Technol*, B 7, 640 (1989)
- [68] A. Bechmann und K. Müller; *Phenoplaste*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 56 (1973)
- [69] Kunststoff-Handbuch, Bd. 10; *Duroplaste*, Carl Hanser Verlag München Wien (1988)
- [70] E. Brandau; *Duroplastwerkstoffe*, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1993)
- [71] V. I. Kurachenkov and L. A. Igonin; *J. Polym. Sci.*, Part A-1, Vol.9, 2283-2289 (1971)
- [72] Z. Kotovitz; *J. Appl. Polym. Sci.* 11, 85,95 (1967)
- [73] R. H: White and T. F:Rust; *J Appl. Polym. Sci.* 9, 777 (1965)
- [74] Private communication, A. B. Furtek, Union Carbide Corporation, (use of pressure dta) (1975)
- [75] B. A. Popov et. al., *Plastics*, 5, 15 (1964)
- [76] G. L. Brode, Phenolic Resins, in Kirk-Othemer (Ed.); *Encyclopedia of Chemical Technology*, p. 384, J. Wiley New York 1982
- [77] H. Pingsheng and L. Chune; *J. Mater. Sci.* 24, 2951 (1989)
- [78] H. S. Y. Hsieh; *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 3265 (1982)



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2002 bis September 2005 am Institut für Polymerforschung Dresden e.V. unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. K. Lunkwitz, Herrn Dr. D. Lehmann und Frau Dr. M. Gedan-Smolka angefertigt.

### **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe, die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch nicht veröffentlicht worden.

Dresden, den